



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

Desarrollo de materiales compuestos de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono: nuevas funcionalidades y aplicaciones

Jesús González Julián

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Director:

Dr. Manuel Belmonte Cabanillas

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)



Madrid, 2012

A mi madre, mi padre y mis hermanos

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de los proyectos MAT2006-7118, HA2007-0083 y MAT2009-09600. Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) por permitir la realización de esta memoria.

Jesús González Julián agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la concesión de la beca Pre – doctoral JAE para la realización de la presente Tesis Doctoral.

Agradecimientos

Para poder realizar esta Tesis Doctoral he contado con la ayuda de un gran número de personas a las que es un placer dedicarles mi más profundo agradecimiento:

Sin ningún tipo de duda la primera persona a la que quiero agradecerle que todo esto haya sido posible es a mi director de tesis, el Dr. Manuel Belmonte. Desde el primer momento ha sabido contagiarme su ilusión por la investigación, explicándome cada detalle por pequeño e insignificante que parezca y haciéndome comprender en mi compulsiva cabeza que ahí reside la clave de un trabajo bien hecho. Siempre ha tenido un hueco para escucharme y sobre todo para ayudarme en las dificultades laborales. Sin embargo, mi más sentido agradecimiento por estos cuatro años llenos de buenos momentos, entendimiento, complicidad y sobre todo de gran amistad.

A las Profesoras Pilar Miranzo y Maribel Osendi del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) por enseñarme el rigor necesario para realizar una investigación de nivel y ayudarme con la explicación de un gran número de conceptos de esta memoria.

Al Dr. Johannes Schneider del *Karlsruher Institute für Technologie* en Alemania por darme la oportunidad de realizar dos estancias en su laboratorio, abriéndome las puertas del mundo de la tribología y ayudándome a acoplarme a la vida alemana.

Al Prof. David Tudela, Catedrático del Departamento de Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, por haber aceptado la tutela de mi Tesis.

A la Prof. Carmen Ocal del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona y al Dr. Amador Caballero del ICV por su contribución a la explicación de los mecanismos de conducción eléctrica de mis materiales.

A Olivier Malek del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Lovaina por su trabajo y conocimiento de la técnica de electroerosión.

Al Dr. Fausto Rubio del ICV porque siempre me ha ofrecido su ayuda y conocimiento con la espectroscopia de micro-Raman.

Al Prof. José Luis G. Fierro por su ayuda a la hora de realizar los ensayos de espectroscopia electrónica de rayos X.

ÍNDICE

ESTADO DEL ARTE Y MOTIVACIÓN	1
------------------------------------	---

1. DISPERSIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.....15

1.1. Introducción	17
1.2. Procedimiento experimental	19
1.2.1. <i>Dispersión de los MWCNTs</i>	19
1.2.2. <i>Funcionalización mediante oxidación</i>	19
1.2.3. <i>Funcionalización mediante recubrimiento con BN</i>	21
1.2.4. <i>Funcionalización mediante recubrimiento con SiO₂</i>	21
1.3. Resultados y discusión	22
1.3.1. <i>Dispersión de los MWCNTs.</i>	22
1.3.2. <i>Tratamientos de funcionalización</i>	23
1.3.2.1. <i>Métodos de oxidación</i>	23
1.3.2.2. <i>Recubrimientos con BN</i>	28
1.3.2.3. <i>Recubrimientos con SiO₂</i>	30
1.3.3. <i>Estabilidad térmica de los MWCNTs funcionalizados</i>	32
1.4. Conclusiones	33
1.5. Referencias	34

2. PROCESAMIENTO Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE

Si ₃ N ₄ /MWCNTs	37
--	----

2.1. Introducción	39
2.1.1. <i>Procesamiento de materiales conteniendo nanotubos de carbono</i>	39

2.1.2. Sinterización de materiales de Si_3N_4	40
2.1.3. Sinterización mediante Spark Plasma Sintering	43
2.2. Procedimiento experimental.....	48
2.2.1. Preparación de las mezclas de Si_3N_4 y Si_3N_4 /MWCNTs	48
2.2.2. Sinterización mediante SPS	50
2.2.3. Caracterización microestructural	51
2.3. Resultados y discusión	52
2.3.1. Sinterización de materiales de Si_3N_4	52
2.3.2. Mecanismo de sinterización: electromojado.....	58
2.3.3. Mecanismos de sinterización en materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs.....	61
2.3.4. Microestructura del Si_3N_4 y de los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs.....	63
2.4. Conclusiones.....	68
2.5. Referencias.....	68
3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	75
3.1. Introducción	77
3.2. Procedimiento experimental.....	79
3.3. Resultados y discusión	80
3.3.1. Respuesta eléctrica de los materiales compuestos a escala macroscópica ...	80
3.3.2. Respuesta eléctrica de los materiales compuestos a escala nanométrica	83
3.4. Conclusiones.....	86
3.5. Referencias.....	87

4. PROPIEDADES TÉRMICAS	91
4.1. Introducción.....	93
4.2. Procedimiento experimental	95
4.3. Resultados y discusión.....	97
4.3.1. Conductividad térmica de los materiales de Si_3N_4	97
4.3.2. Conductividad térmica de los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs	99
4.4. Conclusiones	101
4.5. Referencias.	101
 5. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	 105
5.1. Introducción.....	107
5.2. Procedimiento experimental	110
5.3. Resultados y discusión.....	113
5.3.1. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: efecto del contenido de MWCNTs.....	113
5.3.2. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: efecto de la funcionalización de los MWCNTs.....	119
5.4. Conclusiones	124
5.5. Referencias	125
 6. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS	 129
6.1. Introducción.....	131
6.2. Procedimiento experimental	134
6.3. Resultados y discusión.....	136

6.3.1. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: Efecto del contenido de MWCNTs sin funcionalizar	136
6.3.2. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: efecto de las funcionalizaciones de los MWCNTs.....	145
6.4. Conclusiones.....	150
6.5. Referencias.....	150
7. NUEVAS APLICACIONES DE LOS MATERIALES DE Si_3N_4	153
7.1. Introducción	155
7.1.1. Motores de inyección directa de gasolina (GDI).....	155
7.1.2. Aplicaciones emergentes: fabricación de microcomponentes 3D por electroerosión	157
7.2. Procedimiento experimental: ensayos de electroerosión.....	161
7.3. Resultados y discusión	163
7.4. Conclusiones.....	170
7.5. Referencias.....	170
CONCLUSIONES FINALES	173
ANEXO I. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	177

Las reservas energéticas mundiales, principalmente las de petróleo y gas natural, han disminuido drásticamente durante los últimos años debido al creciente consumo energético de los países industrializados, lo que ha generado graves problemas políticos, económicos y sociales. Además, el aumento de la demanda energética global, incrementada fuertemente por los países emergentes, hace insostenible el modelo energético actual. A esto hay que añadir los serios problemas medioambientales asociados a la emisión excesiva de gases contaminantes a la atmósfera producidos por el elevado consumo de energía, como son el calentamiento global, el *smog* en las ciudades o la reducción de la capa de ozono. Por tanto, industria e investigación se han visto obligadas a aunar esfuerzos en dos aspectos fundamentales como son la energía y la ecología. En este sentido, numerosas investigaciones se centran en el desarrollo de sistemas de generación de energía más eficientes y menos contaminantes a través, por ejemplo, del aumento de la temperatura de operación en motores y turbinas reduciendo al mismo tiempo el peso de sus componentes. Sin embargo, muchos de los componentes utilizados en este tipo de aplicaciones son superaleaciones metálicas, fundamentalmente basadas en níquel o cobalto con puntos de fusión alrededor de 1350 °C, las cuales no son capaces de soportar las nuevas exigentes condiciones de operación. Otras investigaciones se orientan al desarrollo de materiales con propiedades tribológicas (fricción y desgaste) mejoradas que disminuyan las elevadas pérdidas energéticas producidas por procesos de fricción entre componentes móviles y reducir, en la medida de lo posible, el uso de lubricantes ya que genera elevados costes económicos y medioambientales.

Los materiales cerámicos se proponen como solución en muchos de estos nuevos desafíos científico-tecnológicos y así, como ejemplo, se están desarrollando barreras térmicas y medioambientales o nuevos materiales compuestos cerámicos.¹ Las barreras térmicas son recubrimientos cerámicos que protegen a los componentes metálicos que trabajan en zonas de elevada temperatura, como sucede en turbinas de gas y motores diesel, permitiendo aumentar la temperatura del sistema y/o incrementar la vida media del componente.² Las barreras medioambientales protegen a otros componentes cerámicos no oxidicos, fundamentalmente nitruro de silicio (Si_3N_4) y carburo de silicio

(SiC), de la recesión que sufren por efecto de ambientes corrosivos que contienen vapor de agua.³⁻⁵

En cuanto a los materiales compuestos, su interés reside en la combinación de propiedades de las diferentes fases que lo componen para mejorar las propiedades finales del material compuesto respecto del material monolítico. Se emplean como fases secundarias partículas, fibras cortas, fibras continuas o láminas.⁶ Actualmente los materiales compuestos cerámicos más empleados se basan en matrices de SiC que incorporan fibras de carbono o de SiC como fase reforzante (C/SiC y SiC/SiC).¹ Estos materiales compuestos presentan alta conductividad térmica, excelente estabilidad al choque térmico, resistencia a la oxidación y al desgaste, y mayor tenacidad que el material monolítico, por lo que son utilizados en numerosas aplicaciones de alta temperatura, como en la cámara de combustión y el cono de escape de turbinas de gas,⁷ en la estructura de reactores de fisión nuclear,⁸ o en sistemas de frenado de vehículos.⁹ También son utilizados frecuentemente en la industria aeroespacial formando parte de los sistemas de protección térmica, las superficies de sustentación y los flaps tanto exteriores como interiores.¹⁰

Dentro de los materiales cerámicos monolíticos destaca el Si_3N_4 por sus excelentes propiedades termomecánicas y tribológicas,¹¹⁻¹³ por lo que se utiliza habitualmente en aplicaciones sometidas a severas condiciones de temperatura, fricción y desgaste, tales como herramientas de corte, componentes de motores, rodamientos, y conformado y procesamiento de metales (Figura 1).

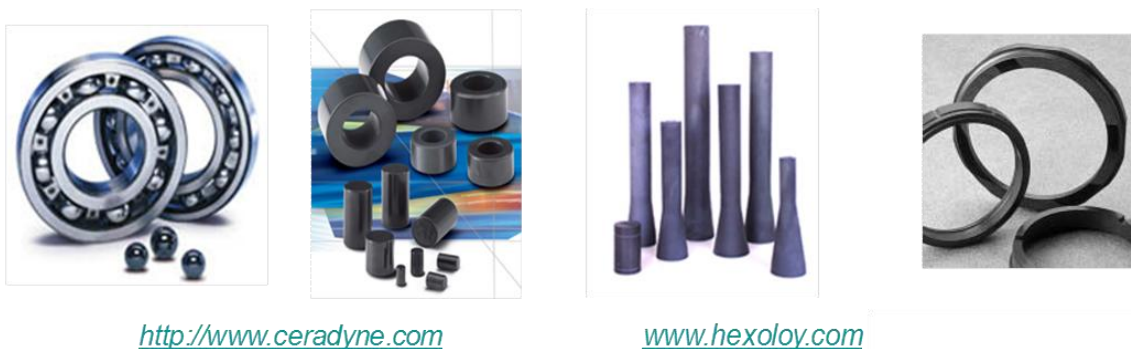


Figura 1. Diferentes aplicaciones de componentes de Si_3N_4 .

Además, se prevé que sea uno de los materiales avanzados con mayor auge en nuevas aplicaciones tecnológicas a medio plazo, para lo cual es necesario mejorar sus actuales propiedades, en especial las tribológicas, y crear otras nuevas funcionalidades como puede ser dotarle de conducción eléctrica. Un claro ejemplo de nuevas aplicaciones emergentes donde se requieren materiales con mejores prestaciones tribomecánicas a las ya existentes son los nuevos motores de inyección directa de gasolina (GDI), los cuales reducen el consumo de combustible y son menos contaminantes.¹⁴ Estos sistemas requieren presiones de inyección por encima de los 50 MPa, condiciones que sumadas a la baja capacidad lubricante que ofrece la gasolina, provocan un considerable aumento de la fricción entre los componentes metálicos así como un elevado desgaste de los mismos.¹⁵ El Si_3N_4 puede ser un buen candidato para reemplazar estos componentes pero es necesario mejorar sus propiedades frente a la fricción y el desgaste.

Por otra parte, los nanotubos de carbono (CNTs), descubiertos por lijima en 1991,¹⁶ son considerados la siguiente generación de fibras de carbono. Los CNTs, con sus dimensiones nanométricas, mayor cristalinidad, baja densidad y excepcionales propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas^{17,18}, han revolucionado los campos de la electrónica, la fotónica o la instrumentación y como no, también el desarrollo de nuevos materiales compuestos.¹⁹

Basados en el alto potencial que estos dos materiales, Si_3N_4 y CNTs, presentan por separado, se ha planteado como objetivo de esta Tesis Doctoral el desarrollo de materiales compuestos de Si_3N_4 /CNTs con el fin de ampliar el espectro de sus aplicaciones, en especial en aquellas emergentes relacionadas con la energía y el transporte. En los siguientes apartados se mencionan algunas consideraciones de los materiales objeto de este estudio.

Nitruro de silicio (Si_3N_4)

El nitruro de silicio es un material cerámico con un enlace químico fuertemente covalente, el cual presenta tres fases cristalinas, α , β y γ , aunque esta última sólo se obtiene a altas presiones y temperaturas.²⁰ Por tanto, las fases α y β son las más

habituales y ambas tienen una estructura hexagonal aunque con distinta secuencia de capas de átomos de silicio y nitrógeno, lo que hace que el parámetro c de la red de la fase α sea casi el doble que el de la fase β . Sin embargo, la principal diferencia reside en la estabilidad térmica, ya que durante los procesos de sinterización a elevada temperatura la fase α es metaestable y transforma irreversiblemente a la fase β .²¹ Esta transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ puede dar lugar a materiales con una microestructura bimodal compuesta por granos elongados, característicos de la fase β , embebida en una matriz de granos más pequeños equiaxiales. El desarrollo de este tipo de microestructura produce el reforzamiento in-situ del material a través de mecanismos de puenteo y deflexión de grieta (Figura 2), aumentando la resistencia a la propagación de grieta o tenacidad del Si_3N_4 .

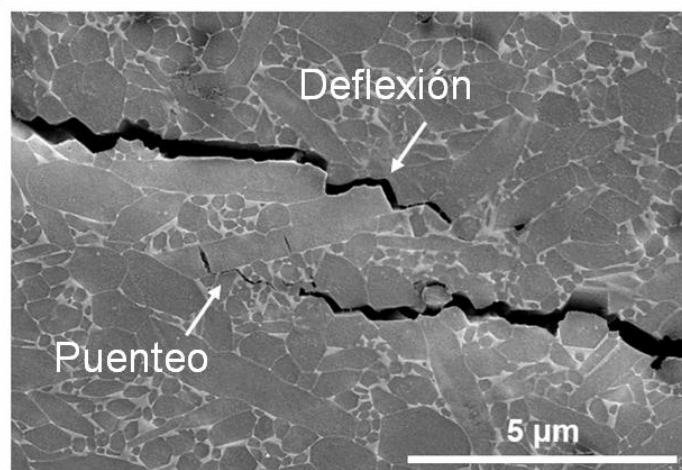


Figura 2. Micrografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la microestructura del Si_3N_4 mostrando algunos mecanismos de reforzamiento del material.

El fuerte carácter covalente del Si_3N_4 y su baja difusividad hacen que para obtener materiales densos sea necesario añadir aditivos de sinterización y emplear elevadas temperaturas, alrededor de 1700-1800 °C, en atmósfera de N_2 y durante tiempos superiores a 90 minutos a la máxima temperatura. El contenido y tipo de aditivos de sinterización, junto con el tipo de procesamiento y método de sinterización empleado, condicionan las características microestructurales del material (relación de fases α/β , morfología y tamaño de grano, composición del borde de grano, etc.) y, por tanto, sus

propiedades.^{11,12} Así, el Si_3N_4 alcanza valores máximos de dureza, tenacidad y resistencia a la fractura de hasta 20 GPa, 12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y 2 GPa, respectivamente.²²⁻²⁴ Además, tiene una elevada resistencia al choque térmico y buenas propiedades a alta temperatura aunque éstas están especialmente controladas por la fase vítrea intergranular.¹³ Así mismo, presentan una conductividad térmica moderada, alcanzando valores máximos de 100 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en materiales isótropos y de hasta 177 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en materiales anisótropos.²⁵ Una de las principales características del Si_3N_4 es su excelente respuesta tribológica tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura debido a la combinación única de sus elevadas propiedades termomecánicas, y buena resistencia química.²⁶

Nanotubos de carbono (CNTs)

Los CNTs están constituidos por átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría al enrollar sobre sí misma una lámina de grafeno. Estos tubos se organizan de forma concéntrica presentando un espaciado entre capas de 3,40 Å, un valor ligeramente superior al del grafito (3,35 Å), que está relacionado con la curvatura del nanotubo y las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las capas.¹⁶ Dependiendo del número de láminas enrolladas los nanotubos se pueden clasificar de forma general en nanotubos de pared sencilla, formados por un sólo tubo (en inglés “single-walled carbon nanotubes”, SWCNTs), o nanotubos de multipared, con numerosos tubos concéntricos (en inglés “multi-walled carbon nanotubes”, MWCNTs),¹⁷ aunque recientemente se han sintetizado nanotubos intermedios de pared doble o triple.²⁷

Además del número de capas, también hay que tener en cuenta la orientación de los enlaces entre los hexágonos de carbono que forman el nanotubo, lo que da lugar a tres tipos de nanotubos diferentes: nanotubos armchair, nanotubos zigzag y nanotubos chiral (Figura 3).

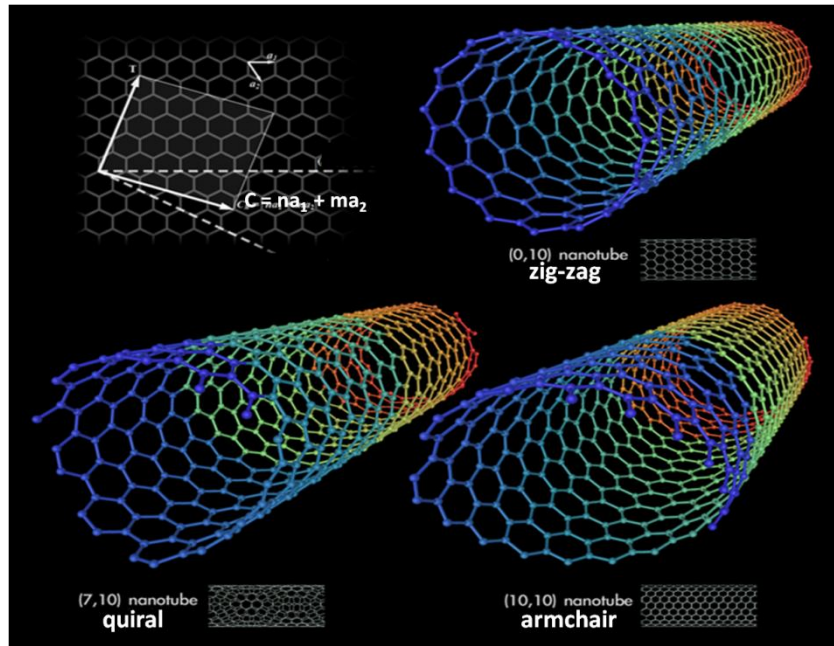


Figura 3. Clasificación de los CNTs según la orientación de los hexágonos que lo componen.²⁸

La síntesis de los CNTs se puede realizar empleando dos procesos diferentes como son evaporación a alta temperatura y crecimiento catalítico en fase gas. Ambos métodos pueden dar lugar a SWCNTs o MWCNTs pero sus dimensiones, pureza, cristalinidad, orientación y coste dependerán de las condiciones de síntesis de cada uno de ellos. Dentro del proceso de evaporación a alta temperatura se encuentran la síntesis de CNTs por descarga de arco eléctrico^{29,30} y por ablación láser,³¹ los cuales conducen a CNTs de alta cristalinidad, baja concentración de defectos y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, la producción de CNTs es baja, del orden del gramo por ensayo, y requiere elevada pureza de los materiales y gases de partida, por lo que su coste es elevado. En el grupo de procesos de crecimiento catalítico en fase gas se encuentra principalmente el método de deposición química en fase vapor (CVD),^{32,33} donde los costes de síntesis son menores en detrimento de la cristalinidad y las propiedades de los CNTs.

Además de ser el enlace C-C uno de los más fuertes en la naturaleza, una de las principales características de los CNTs es su elevada relación de aspecto que viene dada por el cociente entre su longitud (1-5 μm) y diámetro (1-40 nm), lo que les permitiría ser utilizados como potenciales reforzantes. Estas características han generado un gran

interés acerca de las propiedades mecánicas de los CNTs, donde, sin embargo, existe una gran disparidad en los valores reportados tanto teóricos como experimentales.¹⁸ No obstante, a pesar de esta disparidad, los CNTs presentan excelentes propiedades mecánicas tales como elevado módulo de elasticidad y resistencia mecánica. Otro aspecto de gran importancia es su baja densidad, con valores comprendidos entre 1,2 y 1,8 g·cm⁻³ dependiendo del número de capas que lo formen. Es importante destacar que los CNTs presentan una conductividad térmica superior a la del diamante ($> 2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),³⁴ y alcanzan valores de conductividad eléctrica de hasta $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹⁹

Materiales compuestos cerámicos/CNTs

Los CNTs han suscitado un gran interés para la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de diferentes materiales, en especial en polímeros³⁵ debido a su mayor afinidad producida por su composición basada en carbono.¹⁹ El campo de los materiales cerámicos ha sido el último en estudiar los posibles beneficios que supondría la introducción de CNTs, probablemente debido a la dificultad de densificar los materiales compuestos por lo que no existen muchos trabajos en la literatura científica. El primer trabajo publicado de materiales compuestos de cerámicos/CNTs fue realizado por Peigney y col.^{36,37} utilizando como matriz óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3). Posteriormente, se han introducido CNTs en otros tipos de matrices cerámicas, como SiC ,³⁸ Si_3N_4 ,^{39,40} titanato de bario,⁴¹ mullita⁴² o hidroxiapatita⁴³, entre otros, siendo Al_2O_3 el material más estudiado.⁴⁴⁻⁴⁸ Hasta la fecha, los resultados más prometedores se han encontrado en las propiedades eléctricas donde los CNTs aumentan considerablemente los valores de las cerámicas monolíticas,^{49,50} mientras que otras, como las mecánicas, presentan una gran variedad de resultados, desde aumentos destacables en la tenacidad del material a descensos apreciables en el módulo de elasticidad.⁵¹

En lo que respecta a compuestos basados en Si_3N_4 , Balazsi y col.³⁹ fueron los primeros en publicar la obtención de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ aunque presentaban problemas de homogeneidad, degradación de los CNTs y porosidad.

A la hora de desarrollar con éxito materiales cerámicos compuestos conteniendo CNTs es necesario hacer frente a cuatro retos de suma importancia:

- i) Dispersión de los nanotubos.** Los CNTs debido a su alta superficie específica, elevada relación de aspecto, pequeño tamaño y baja interacción con solventes tienden a aglomerarse mediante fuerzas de Van der Waals formando “marañas”. Por ese motivo, es necesario previamente desenmarañarlos y disponer de ellos de forma individualizada antes de introducirlos en la matriz cerámica.
- ii) Distribución homogénea de los CNTs en el seno de la matriz cerámica.** La formación de aglomerados de nanotubos en el material cerámico evita la mejora de sus propiedades frente a las del material monolítico, al tiempo que pueden actuar como defectos permitiendo la concentración de tensiones y el fallo prematuro del material cerámico.
- iii) Densificación de los materiales compuestos.** Los materiales cerámicos necesitan elevadas temperaturas para su densificación, $\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en óxidos y $> 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en no óxidos, por lo que los CNTs pueden degradarse y perder sus propiedades intrínsecas.
- iv) Interacción entre los CNTs y la matriz cerámica.** Muchas de las mejoras que se pretenden conseguir con la incorporación de los nanotubos dependen de que exista una buena unión entre ambos componentes.

Por tanto, en esta Tesis Doctoral se han desarrollado materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ abordando cada uno de los retos enumerados anteriormente con el fin de aportar al Si_3N_4 de nuevas propiedades multifuncionales, haciendo hincapié también en las aplicaciones futuras de estos nuevos materiales. La memoria consta de 7 capítulos que define los objetivos concretos planteados:

- i)** Estudio de la dispersión de los CNTs, procesos de funcionalización para modificar la interacción entre la matriz y el nanotubo, y desarrollo de materiales compuestos.

- ii) Estudio de los mecanismos de sinterización mediante SPS en materiales basados en Si_3N_4 y de las condiciones para la fabricación de materiales compuestos conteniendo CNTs.
- iii) Análisis de las propiedades de los nuevos materiales, en especial de las propiedades tribológicas y eléctricas, investigando el papel de los CNTs en ellas, así como la respuesta térmica y mecánica.
- iv) Búsqueda de nuevas aplicaciones de los materiales de Si_3N_4 .

Referencias

1. M. Belmonte, *"Advanced ceramic materials for high temperature applications,"* Adv. Eng. Mater., 8 (2006), 693.
2. N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, *"Thermal barrier coating for gas turbine engine applications,"* Science, 296 (2002), 280.
3. J. L. Smialek, R. C. Robinson, E. J. Opila, D. S. Fox, N. S. Jacobson, *"SiC and Si_3N_4 recession due to SiO_2 scale volatility under combustor conditions,"* Adv. Compos. Mater., 8 (1999), 33.
4. K. L. More, P. F. Tortorelli, M. K. Ferber, J. R. Keiser, *"Observations of accelerated Silicon Carbide recession by oxidation at high water vapor pressure,"* J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000), 211.
5. R. C. Robinson, J. L. Smialek, *"SiC and Si_3N_4 recession due to SiO_2 scale volatility under combustor conditions. I Experimental results and empirical model,"* J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), 1817.
6. K. K. Chawla, *"Ceramic matrix composites", 2nd edn* Springer, New York.
7. G. S. Corman, A. J. Dean, S. Brabetz, M. K. Brun, K. L. Luthra, L. Tognarelli, *"Rig and engine testing of melt infiltrated ceramic composites for combustor and shroud applications,"* J. Eng. Gas Turbines Power, 124 (2002), 459.
8. Y. Hirorata, T. Jinushi, Y. Yamauchi, M. Hashiba, T. Hino, Y. Katoh, *"Gas permeability of SiC-SiC composites as function reactor material,"* Fus. Eng. Des., 61 (2002), 699.
9. W. Krenkel, *"C/C-SiC Composites for advanced friction system,"* Adv. Eng. Mater., 4 (2002), 427.

10. R. Naslain, *"Design, preparation and properties of non oxide CMCs for applications of engines and nuclear reactors: An overview,"* Comp. Sci. Technol., 64 (2004), 155.
11. F. L. Riley, *"Silicon Nitride and Related Materials,"* J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000), 245.
12. G. Petzow, M. Herrmann, *"Silicon Nitride Ceramics,"* Structure and Bonding, 102 (2002), 47.
13. M. H. Bocanegra-Bernal, B. Matovic, *"Mechanical properties of silicon nitride based ceramics and its use in structural applications at high temperatures,"* Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010), 1314.
14. B. C. Na, *"Design Improvement of a High-Pressure Fuel Pump for Gasoline Direct Injection Engines,"* Proc. IMechE Part D: J. Automot. Eng. 216 (2002), 83.
15. J. P. Hantsche, U. Spicher, *"Ceramic Components for High Pressure gasoline Fuel Injection Pumps,"* Mater. Sci. Eng. Technol., 36 (2005), 108.
16. S. Iijima, *"Helical microtubules of graphitic carbon,"* Nature, 354 (1991), 56.
17. M. Terrones, *"Science and Technology of the Twenty First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,"* Annu. Rev. Res., 33 (2003), 419.
18. V. N. Popov, *"Carbon nanotubes: properties and application,"* Mater. Sci. Eng. R, 43 (2004), 61.
19. P. J. F. Harris, *"Carbon nanotubes Science. Synthesis, properties and applications,"* Cambridge (2009).
20. A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schawarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fiebig, P. Kroll, R. Boehler, *"Synthesis of Cubic Silicon nitride,"* Nature, 400 (1999), 340.
21. E. T. Turkdogan, P. M. Bills, V. A. Tippet, *"Silicon nitrides: Some Physico-Chemical Properties,"* J. Appl. Chem., 8 (1958), 296.
22. D. Shermann, D. Brandon, *"Mechanical Properties and their Relation to Microstructure".* In: R. Riedel (ed) handbook of Ceramic Hard Materials. Wiley-VCH, Weinheim, 66.
23. J. B. Wachtmann, *"Mechanical Properties of Ceramics,"* John Wiley & Sons Inc, New York.

24. M. Yoshimura, T. Nishioka, A. Yamakawa, M. Miyake, *"Grain size controlled High-Strength silicon nitride ceramics,"*103 (1995), 407.
25. Y. Zhou, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, K. Hirao, *"A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity,"* Adv. Mater., (2011), 1.
26. J. R. Gomes, F. J. Oliveira, R. F. Silva, M. I. Osendi, P. Miranzo, *"Effect of α -/ β phase ratio and microstructure on the tribological behavior up to 700 °C,"* Wear, 239 (2000), 59.
27. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, *"Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,"* Carbon, 49 (2011), 2581.
28. M. Ströck, *"A diagram showing the types of carbon nanotubes,"* GNU Documentation License, Versión 1.3.
29. S. Iijima, T. Ichihashi, *"Single-Shell Carbon nanotubes of 1 nm diameter,"* Nature, 363 (1993), 603.
30. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *"Cobalt Catalyzed growth of carbon nanotubes with single atomic layerwalls,"* Nature, 363 (1993), 605.
31. M. Terrones, *"Production and characterization of novel fullerene-related Materials: Nanotubes, Nanofibers and Giant Fullerenes,"* PhD Thesis. Univ. Sussex. 232 (1997).
32. H. Dai, *"Carbon Natubes: Opportunities and challenges"* Surface Science, 500 (2002), 218.
33. M. Pérez-Mendoza, C. Vallés, W. K. Maser, M. T. Martinez, A. M. Benito, *"Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes,"* Nanotechnology, 16 (2005), 224.
34. S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, *"Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Natubes,"* Phys. Rev. Lett., 84 (2000), 4613.
35. P. Ma, N. V. Siddiqui, G. Marrom, J. Kim, *"Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer based nanocomposites: A review,"* Comp. Part. A, 41 (2010), 1345.

36. A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *"Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part I: Influence on the Fe content on the synthesis of powders,"* J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998), 1995.
37. C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, *"Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: Influence on the Fe content on the synthesis of powders,"* J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998), 2005.
38. Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *"Mechanical properties of SiC composites incorporated SiC coated Carbon nanotubes,"* Int. J. Refract. Metal. Hard. Mater., 25 (2007), 322.
39. C. Balazsi, Z. Konya, F. Weber, L. P. Biro, P. Arato, *"Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites,"* Mater. Sci. Eng. C, 23 (2003), 1133.
40. C. Balazsi, K. Sedlackova, Z. Czigany, *"Structural characterization of Si₃N₄-carbon nanotube interfaces by transmission electron microscopy,"* Compos. Sci. Technol., 68 (2008), 1596.
41. Q. Huang, L. Gao, J. Sun, *"Effect of adding Carbon nanotubes on microstructure, phase transformation, and mechanical properties of BaTiO₃ Ceramics,"* J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005), 3515.
42. J. Wang, H. Kou, X. Liu, Y. Pan, J. Guo, *"Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes,"* Ceram. Int., 33 (2010), 719.
43. T. Lei, L. Wang, C. Ouyang, N. Li, L. Zhou, *"In situ preparation and enhanced Mechanical Properties of Carbon Nanotubes/Hydroxyapatite Composites,"* Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1 (2010).
44. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. L. Wan, A. K. Mukherjee, *"Single-Wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-Based Nanocomposites,"* Nat. Mater., 2 (2003), 38.
45. J. Sun, L. Gao, W. Li, *"Colloidal Processing of Carbon nanotubes/Alumina Composites,"* Chem. Mater, 14 (2002), 5169.
46. J. P. Fan, D. Q. Zhao, M. S. Wu, Z. N. Su, J. Song, *"Preparation and Microstructure of Multi-Walled Carbon Nanotube Toughened Al₂O₃ Composite,"* J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006), 750.

47. M. Estili, A. Kawasaki, *"An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions,"* Scrip. Mater., 58 (2008), 906.
48. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka. *"Contact-Damage-Resistant Ceramic/Single-Wall Carbon Nanotubes and Ceramic/Graphite Composites,"* Nature Mater., 3 (2004), 539.
49. J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara, *"Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics,"* J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005), 2889.
50. M. Poorteman, M. Traianidis, G. Bister, F. Cambier, *"Colloidal processing, hot pressing and characterization of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold,"* J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), 669.
51. J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, *"Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes,"* J. Mater. Sci., 44 (2009), 1934.

CAPÍTULO 1

DISPERSIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

1.1. Introducción

Uno de los principales problemas a la hora de desarrollar materiales compuestos que contienen CNTs es la dispersión homogénea de los nanotubos en el seno de la matriz, ya que una deficiente dispersión conlleva, entre otros, al aumento en el tamaño crítico de defecto, variaciones locales en la densificación, generación de tensiones y grietas y, en general, provoca un detrimento de las propiedades del material compuesto respecto a las del material monolítico. Sin embargo, como paso previo al desarrollo del material compuesto es necesario primero asegurarse una buena dispersión de los CNTs en el medio dispersante, ya que los CNTs tienden a aglomerarse mediante fuerzas de Van der Waals debido a su alta superficie específica, elevada relación de aspecto, pequeño tamaño y baja interacción con solventes.

Numerosos estudios han centrado sus esfuerzos en obtener dispersiones estables y homogéneas de los CNTs en medio líquido,¹⁻³ pudiéndose clasificar los diversos métodos empleados en dos grandes grupos: físicos o químicos. Entre los primeros destacan la dispersión por aplicación de *ultrasonidos*, ya sea utilizando una sonda o un baño ultrasónico, la *agitación mecánica*, que engloba la agitación por palas y la agitación magnética, y la *molienda de bolas o de atrición*. La principal ventaja de todos ellos es que son procesos rápidos y limpios, aunque también muy energéticos pudiendo causar el acortamiento y la degradación de los CNTs.⁴

Por otro lado, los métodos químicos, denominados habitualmente *funcionalizaciones*, pueden ser *covalentes* o *no covalentes* y se basan en la modificación de la superficie de los CNTs para obtener dispersiones estables y mejorar su unión con la matriz.⁵ Los métodos *covalentes* consisten en la formación de grupos funcionales en la superficie de los CNTs mediante reacciones químicas. Estos métodos están ampliamente extendidos en la fabricación de materiales compuestos polímero/CNTs,^{6,7} desarrollando grupos orgánicos que aumentan la afinidad entre los CNTs y la matriz polimérica. También es común la creación de grupos hidroxílicos (-OH), carbonílicos (C=O) y/o carboxílicos (COOH), puesto que reducen la formación de aglomerados de CNTs,

aumentan la reactividad de los nanotubos y mejoran su dispersión en medios polares. La creación de estos grupos implica un cambio en la simetría del carbono, transformando la hibridación sp^2 que presentan los átomos de carbono en la red hexagonal de los CNTs por una hibridación sp^3 . Este cambio de hibridación genera una modificación en la estructura de los CNTs y, por tanto, de sus propiedades, siendo de especial importancia en aquellas que implican transporte de carga eléctrica o de fonones, como son las propiedades eléctricas y térmicas.⁸ Los grupos orgánicos oxigenados pueden generarse mediante métodos químicos en vía húmeda,^{9,10} foto-oxidación,^{11,12} plasma de oxígeno¹³ o tratamientos en fase gas.¹⁴

Respecto a los métodos *no covalentes*, éstos se basan en el recubrimiento de los CNTs con compuestos químicos mediante su adsorción superficial por interacciones de tipo π - π .¹⁵ La mejora de la dispersión puede alcanzarse debido a la supresión de las fuerzas de Van der Waals por impedimento estérico, como sucede empleando goma arábica (GA), o mediante la repulsión superficial de cargas electrostáticas con el empleo de surfactantes orgánicos tanto aniónicos (dodecilsulfato sódico, SDS, y dodecilbencensulfato sódico, SDBS) como catiónicos (bromuro de dodeciltrimetilamonio, DTBA). La principal ventaja de estos recubrimientos reside en que la estructura de los CNTs no se modifica y, por tanto, sus propiedades intrínsecas no varían. Sin embargo, la eliminación del surfactante durante los procesos térmicos de sinterización del material cerámico compuesto puede generar un residuo que actúe como impurezas en el material.

En un trabajo previo del grupo de investigación al que pertenezco, Belmonte y col.¹⁶ comprobaron que cuando los nanotubos de partida están muy enmarañados formando grandes agregados, la acción combinada de sonicación suave en baño de ultrasonidos y el empleo de goma arábica en medio acuoso con una relación de concentración GA/MWCNTs de 0,25 producía la desaglomeración de los nanotubos y permitía estabilizarla en medio acuoso durante largos períodos de tiempo. Sin embargo, una buena dispersión de los nanotubos no asegura un buen anclaje de éstos a la matriz por lo que son necesarias estrategias que faciliten dicha unión y, en este sentido, las

funcionalizaciones de los nanotubos pueden permitir esa mayor interacción entre los nanotubos y la matriz.

Se han planteado los siguientes objetivos:

- i) Estudio de las dispersiones de los nanotubos de partida mediante procesos físicos.
- ii) Modificación y caracterización de la superficie de los nanotubos a través de procesos de funcionalización covalente como la oxidación.
- iii) Exploración de nuevas vías de funcionalización de los nanotubos empleando recubrimientos compatibles con la matriz cerámica como son BN y SiO₂.

1.2. Procedimiento experimental

1.2.1. Dispersión de los MWCNTs

Los CNTs utilizados en esta memoria corresponden a nanotubos comerciales de multipared (MWCNT-AR) sintetizados mediante CVD (Nanolab Inc., EE.UU.) con una pureza superior al 95 %. Están formados por unas 10 capas con longitudes comprendidas entre 1-5 μm y diámetros exteriores de 30 nm, lo que les confiere una superficie específica de 200-400 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Se realizaron pruebas de dispersión de los MWCNTs en etanol utilizando los siguientes procesos físicos: i) baño de ultrasonidos (40 kHz, 360 W) durante 1 hora y ii) sonda de ultrasonidos (20 kHz, 500 W) durante 5 y 10 minutos con un secuencia de pulsos activos de 1 segundo cada 2 segundos.

1.2.2. Funcionalización mediante oxidación

Se han realizado tratamientos de oxidación en aire y en vía húmeda, tanto en medio ácido como básico, los cuales se resumen en la Tabla 1.1. Para el tratamiento en aire (OX1) los MWCNT-AR fueron colocados previamente en un crisol de Al₂O₃ recubierto en su interior con una lámina de platino para evitar posibles reacciones o contaminaciones. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno atmosférico a una

temperatura máxima de 300 °C durante 1 hora utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C·min⁻¹.

Los tratamientos en vía húmeda se llevaron a cabo todos con el mismo procedimiento, donde las variables fueron el medio reactivo, el tiempo y la temperatura de reacción. Así, de forma general, los MWCNT-AR fueron introducidos en un matraz conteniendo el reactivo químico bajo fuerte agitación magnética y conectado con una columna de refrigeración para evitar la evaporación del disolvente. La solución fue calentada hasta la temperatura seleccionada introduciendo el matraz en un baño de silicona. Una vez terminado el proceso de reacción química, la suspensión se enfrió, filtró y los MWCNTs fueron lavados con agua desionizada hasta que el pH de las aguas madres alcanzó un valor de 7. Finalmente, los MWCNTs tratados fueron secados a 120 °C en una estufa durante 12 horas. El tratamiento en medio básico (OX2) se llevó a cabo empleando una mezcla de hidróxido amónico (NH₄OH) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con una relación volumétrica 1:1 a 75 °C durante 5 horas. Los tratamientos en medio ácido (OX3 a OX7) se realizaron a distintas temperaturas y tiempos empleando ácido nítrico (HNO₃) o una mezcla de HNO₃ y ácido sulfúrico (H₂SO₄) con una relación volumétrica 3:1, tal y como recoge la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Tratamientos de oxidación de los MWCNTs en función del reactivo y la temperatura y tiempo de reacción.

Tratamiento	Reactivo	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
OX1	Aire	300	1
OX2	NH ₄ OH/H ₂ O ₂	75	5
OX3	HNO ₃	80	2
OX4		130	4
OX5			
OX6	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	80	4
OX7			6

1.2.3. Funcionalización mediante recubrimiento con BN

Los recubrimientos de BN se han seleccionado ya que se suelen utilizar sobre las fibras largas de carbono para aumentar su resistencia a la oxidación y mejorar el anclaje con la matriz en los materiales compuestos de C/C y C/SiC.¹⁷ Para recubrir los nanotubos de partida con BN es necesaria su oxidación previa por lo que se empleó el tratamiento de oxidación más óptimo de los realizados en el apartado anterior. Los MWCNTs ya oxidados fueron introducidos a 55-60 °C durante 1 hora en una solución de ácido bórico (H_3BO_3) y urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) con una relación molar 1:6. A continuación, la suspensión fue filtrada y los MWCNTs fueron secados a 120 °C durante 12 horas y, posteriormente, se trataron térmicamente en un horno tubular a 1000 °C durante 3 horas con un flujo continuo de N_2 de 10-20 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento empleadas fueron de 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2.4. Funcionalización mediante recubrimiento con SiO_2

La estrategia de los recubrimientos de SiO_2 se basa en que este óxido forma parte habitualmente del sistema de aditivos de sinterización necesarios para promover la densificación del Si_3N_4 ya que aparece como óxido natural sobre las partículas de éste, por lo que se espera tenga una mayor afinidad con la matriz. Los recubrimientos de los nanotubos con SiO_2 se desarrollaron en dos etapas. En la primera de ellas, los MWCNT-AR fueron dispersados en etanol empleando un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Posteriormente se añadió 3-2-aminoetilaminopropildimetoximetilsilano (AEAPS) en exceso a la suspensión y ésta fue calentada a reflujo bajo agitación magnética a 100 °C durante 6 horas. Los nanotubos fueron filtrados y lavados repetidamente con etanol para eliminar el exceso de AEAPS. En una segunda etapa, los MWCNTs fueron dispersados en etanol empleando un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, y se le añadió una mezcla de hidróxido amónico (NH_4OH) y tetraetilortosilicato (TEOS) diluida en 10 ml de etanol. Se seleccionaron dos relaciones diferentes en peso de MWCNT: NH_4OH :TEOS, 1:180:60 y 1:45:15, las cuales se denominaron MWCNT- SiO_2 -1 y MWCNT- SiO_2 -2, respectivamente. Las suspensiones fueron agitadas magnéticamente durante 24 horas a temperatura

ambiente y, finalmente, los MWCNTs fueron filtrados y lavados con etanol para eliminar el exceso de SiO_2 .

1.3. Resultados

1.3.1. Dispersión de los MWCNTs

Los MWCNTs de partida (MWCNT-AR) se encuentran enmarañados y apelmazados (Figura 1.1a) por lo que fue necesario el empleo de métodos de dispersión física para favorecer su dispersión.

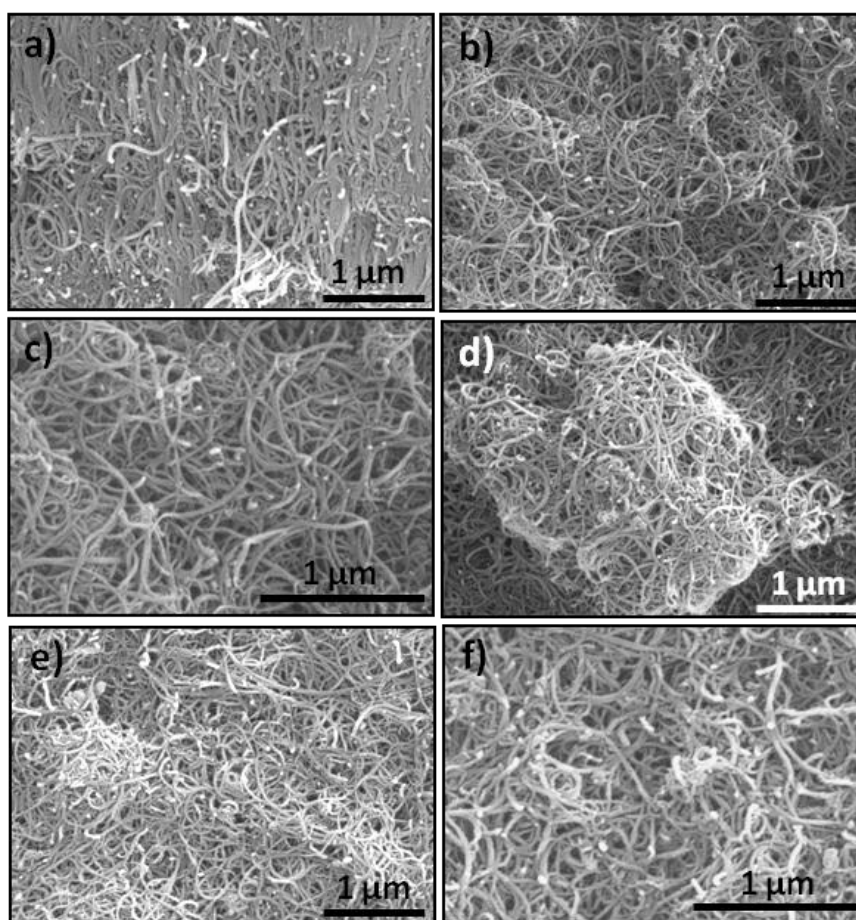


Figura 1.1. Micrografías de MEB de a) MWCNT-AR sin tratar y MWCNT-AR dispersados con b) y c) 1 h de baño de ultrasonidos y d) 5 min e) y f) 10 min con sonda de ultrasonidos.

Entre los tratamientos realizados, el llevado a cabo en baño de ultrasonidos durante 1 hora dio lugar a una buena dispersión de los nanotubos (Figura 1.1b), observándose que

los MWCNTs no sufren acortamiento (Figura 1.1c). En cambio, la utilización de la sonda de ultrasonidos durante 5 minutos no consiguió eliminar por completo los aglomerados de MWCNTs (Figura 1.1d). Al aumentar el tiempo del tratamiento hasta 10 minutos, los nanotubos se desenmarañaron (Figura 1.1e) aunque sufrieron cierto acortamiento y se modificó superficialmente su estructura (Figura 1.1f). Por tanto, se seleccionó como tratamiento óptimo de dispersión de los MWCNTs en etanol el empleo de baño de ultrasonidos durante 1 hora ya que se obtuvieron buenas dispersiones de los nanotubos sin acortar ni variar su morfología.

1.3.2. Tratamientos de funcionalización

1.3.2.1. Métodos de oxidación

La Tabla 1.2 recoge el contenido de O_2 incorporado a los nanotubos (ΔO_2) tras los distintos tratamientos de oxidación, empleando la técnica de análisis diferencial de O_2/N_2 (LECO TC-436), una vez sustraído el valor inherente de los nanotubos de partida (1,8 % en peso de O_2).

Tabla 1.2. Condiciones de ensayo de los diferentes tratamientos de oxidación en los que se incluye la cantidad total de oxígeno incorporado a los nanotubos (ΔO_2) y la relación de intensidades entre los picos D y G del espectro micro-Raman.

Referencia	Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	ΔO_2 (% peso)	I_D/I_G
AR	-	-	-	0,0	0,78
OX1	Aire	300	1	1,0	-
OX2	NH_4OH/H_2O_2	75	5	0,4	-
OX3	HNO_3	80	2	2,5	-
OX4			4	2,9	0,77
OX5		130		12,4	1,31
OX6	HNO_3/H_2SO_4	80	4	4,8	0,82
OX7			6	13,3	0,93

Como se puede apreciar, tanto el tratamiento en aire (OX1) como el de oxidación en medio básico (OX2) dan lugar a $\Delta O_2 \leq 1,0$ % en peso, valores considerados insuficientes para promover un buen anclaje entre los nanotubos y la matriz. Sin embargo, los tratamientos en medio ácido aumentan considerablemente el contenido de oxígeno. De esta forma, los tratamientos en HNO_3 a 80 °C produjeron un ΔO_2 de 2,5 y 2,9 % en peso para tiempos de reacción de 2 (OX3) y 4 horas (OX4), respectivamente. Estos valores de ΔO_2 se incrementaron hasta un 12,4 % en peso al aumentar la temperatura de reacción hasta 130 °C manteniéndola durante 4 horas (OX5). Por tanto, estos resultados confirman que el grado de oxidación de los MWCNTs cuando se utiliza HNO_3 como medio reactivo depende principalmente de la temperatura de reacción. El empleo de una mezcla ácida compuesta por HNO_3/H_2SO_4 dio lugar a una mayor oxidación de los nanotubos. Así, el tratamiento OX6 realizado en condiciones de temperatura y tiempo iguales a OX4, en este caso sólo con HNO_3 , supuso un aumento en ΔO_2 del 60 % (ΔO_2 OX6 = 4,8 % en peso). Así, teniendo en cuenta que la mezcla de ácidos tiene mayor poder oxidante que sólo el HNO_3 , se incrementó el tiempo de reacción hasta 6 horas (OX7), lo que permitió alcanzar valores de ΔO_2 del 13,3 % en peso.

Los procesos de oxidación pueden causar la degradación de los MWCNTs,^{9,10} por lo que el tratamiento elegido como óptimo debe generar una cantidad significativa de oxígeno sobre la superficie de los nanotubos sin que se produzca la degradación de los mismos. Para evaluar la integridad de los MWCNTs tras los procesos de oxidación se ha recurrido a la espectroscopia de micro-Raman. La Figura 1.2 muestra los tres picos característicos en el espectro de micro-Raman de los MWCNTs denominados D, G y G'.¹⁸ El pico D aparece alrededor de los 1350 cm^{-1} y es indicativo de los defectos de los MWCNTs, como pueden ser enlaces sp^3 del carbono o enlaces rotos sp^2 en la estructura de los nanotubos. El pico G, situado alrededor de los 1580 cm^{-1} , corresponde a los enlaces sp^2 entre átomos de carbono presentes en las láminas cristalinas de grafeno de los MWCNTs. Finalmente, el pico G', situado en torno a 2700 cm^{-1} , está asociado a la dispersión de la vibración inelástica del fonón generado y es muy sensible al incremento en la densidad de defectos. La relación de las áreas entre los picos D y G (I_D/I_G) es utilizado habitualmente como herramienta para determinar el grado de cristalinidad de los CNTs.

De esta forma, un incremento en el valor de I_D/I_G implicaría una mayor concentración de defectos en los MWCNTs y, por tanto, una mayor degradación. Así, se determinó la relación I_D/I_G en aquellos tratamientos que dieron lugar a un $\Delta O_2 \geq 2,9$ % en peso. Como se puede observar en la Tabla 1.2, tanto el tratamiento OX4 como el OX6 presentan valores de I_D/I_G similares a los de los nanotubos de partida ($\sim 0,80$), por lo que se puede concluir que estos tratamientos no producen degradación de los MWCNTs. Sin embargo, los tratamientos OX5 y OX7 generan un gran número de defectos en la estructura de los MWCNTs, incrementando significativamente I_D/I_G hasta valores de 1,31 y 0,93, respectivamente.

Por tanto, a tenor de los resultados obtenidos tanto del grado de oxidación como de la degradación de los nanotubos, se seleccionó como tratamiento más adecuado el OX6, el cual produjo un ΔO_2 del 4,8 % en peso manteniendo al mismo tiempo los MWCNTs invariables. Los nanotubos oxidados con este tratamiento se denominarán en lo sucesivo como MWCNT-OX.

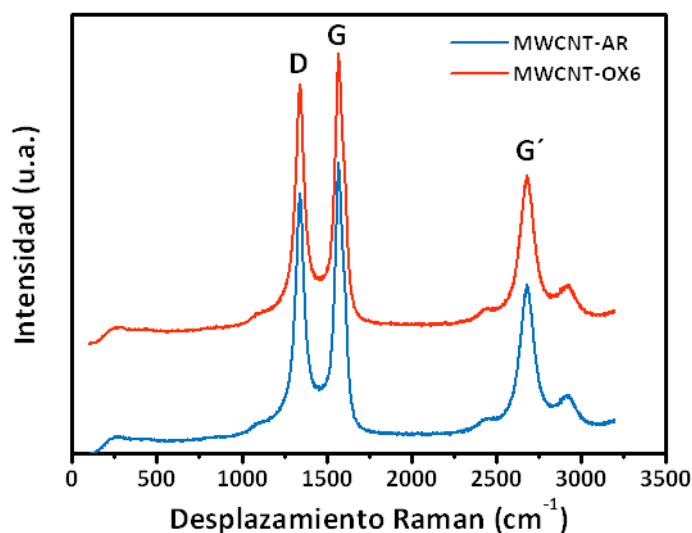


Figura 1.2. Espectro de micro-Raman de los MWCNT-AR y MWCNT-OX6.

Las micrografías de MEB de los nanotubos antes (Figura 1.3a) y después del tratamiento de oxidación (Figura 1.3b), confirman que no sufren acortamiento ni variaciones en su morfología tras el proceso de oxidación.

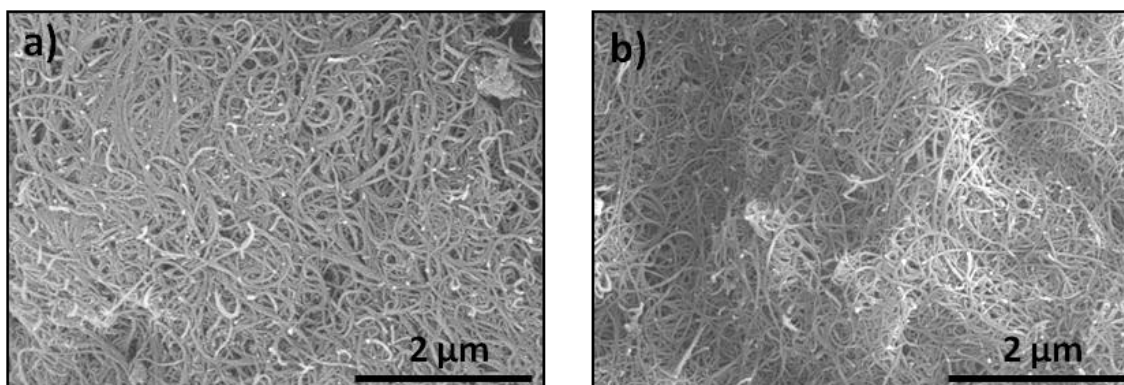


Figura 1.3. Micrografías de MEB de a) MWCNT-AR y b) MWCNT-OX.

Para analizar el tipo de grupos funcionales generados en la superficie de los nanotubos durante la funcionalización se recurrió a la técnica de espectroscopia de infrarrojos (IR). Los espectros de IR de los MWCNT-AR y MWCNT-OX (Figura 1.4) muestran en ambos casos picos de absorción a 3448 cm^{-1} , típicos de la vibración O-H, y a 2925 y 2839 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones simétrica y antisimétrica del enlace C-H, respectivamente. Además, se observan picos a 1632 , 1562 y 1125 cm^{-1} debidos a las vibraciones C=C, O-H del H_2O y C-O del alcohol, respectivamente. Este último enlace C-O se forma durante los procesos de síntesis y/o purificación.¹⁹ Además de estos picos comunes de absorción, los MWCNT-OX presentan dos nuevos a 1717 y 1388 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de enlace del grupo carbonilo (C=O) y del grupo alcohol (O-H), respectivamente, pertenecientes al grupo ácido carboxílico (COOH). Por tanto, la técnica de espectroscopia de IR confirma que la funcionalización de los MWCNTs mediante la oxidación con el tratamiento OX6 da lugar a la formación de enlaces covalentes de grupos carbonilos y carboxílicos en la superficie de los nanotubos.

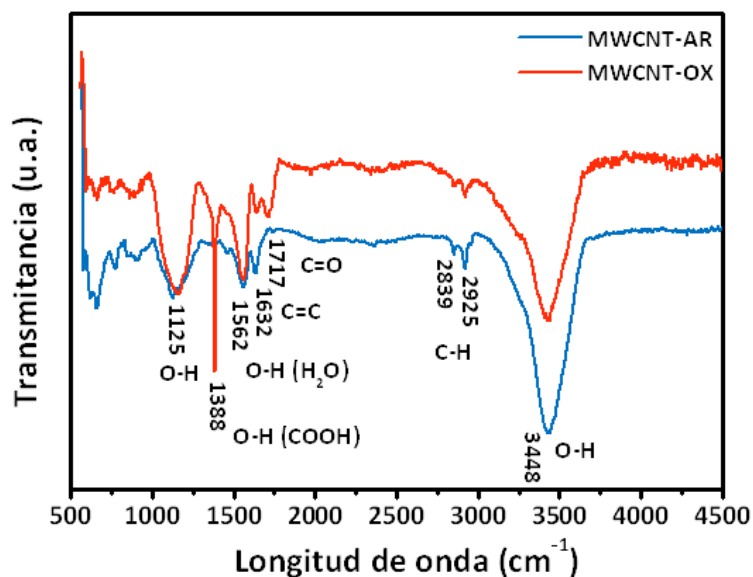


Figura 1.4. Espectro de Infrarrojo de los MWCNT-AR y MWCNT-OX.

La Figura 1.5 ilustra de forma esquemática la formación de estos grupos sobre los MWCNTs tras el proceso de oxidación.

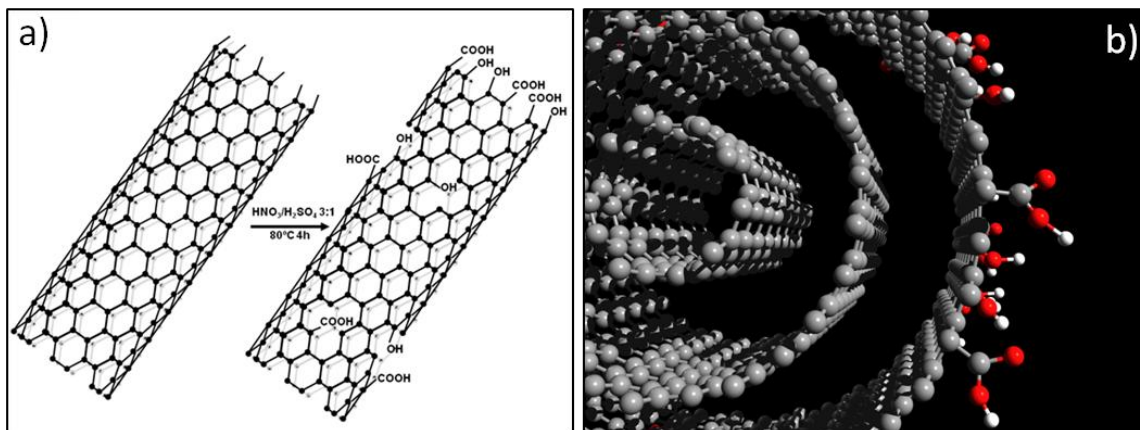


Figura 1.5. a) Esquema de la formación de los grupos hidroxílicos y carboxílicos sobre la superficie de los nanotubos tras el proceso de oxidación y b) simulación 3D de los grupos orgánicos superficiales.²⁰ Las esferas grises, rojas y blancas corresponden con C, O y H, respectivamente.

1.3.2.2. Recubrimientos con BN

La obtención del recubrimiento de BN sobre los MWCNTs depende en gran medida del adecuado anclaje del H_3BO_3 a la superficie de los nanotubos. Para ello es necesario generar previamente sobre la superficie de los MWCNTs grupos hidroxílicos y carboxílicos que permitan el enlace entre éstos y el H_3BO_3 .

Por tanto en una primera etapa, los MWCNTs se oxidaron con el tratamiento OX6 y después tuvo lugar la reacción de anclaje del H_3BO_3 . Las descomposiciones del H_3BO_3 y la urea por efecto del tratamiento térmico a 1000 °C dan lugar a óxido de boro III (B_2O_3) más agua, y a amoníaco (NH_3) más ácido fulmínico ($HCNO$), respectivamente, tal y como muestran las reacciones químicas (1) y (2). A continuación, el B_2O_3 enlazado en la superficie de los MWCNTs reacciona con el NH_3 dando lugar a la formación del recubrimiento de BN según la reacción (3).

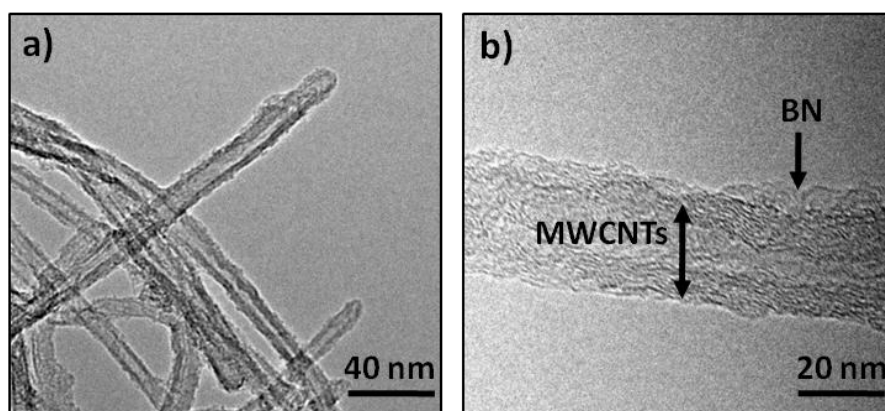
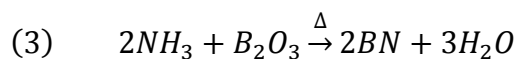
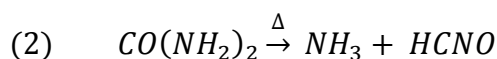
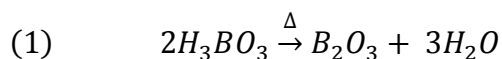


Figura 1.6. Micrografías de MET de a) MWCNTs tras la reacción de formación de BN y b) detalle del recubrimiento.

El análisis mediante MET de los MWCNTs tras las reacciones de formación de BN muestra un recubrimiento rugoso y continuo sobre la superficie de los nanotubos (Figura 1.6a) que tienen un espesor del orden de 3-5 nm (Fig. 1.6b).

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) fue empleada para comprobar la formación de BN sobre los MWCNTs. La Figura 1.7 recoge los espectros deconvolucionados de los niveles energéticos 1s de los elementos Boro (B1s), Nitrógeno (N1s), Oxígeno (O1s) y Carbono (C1s).

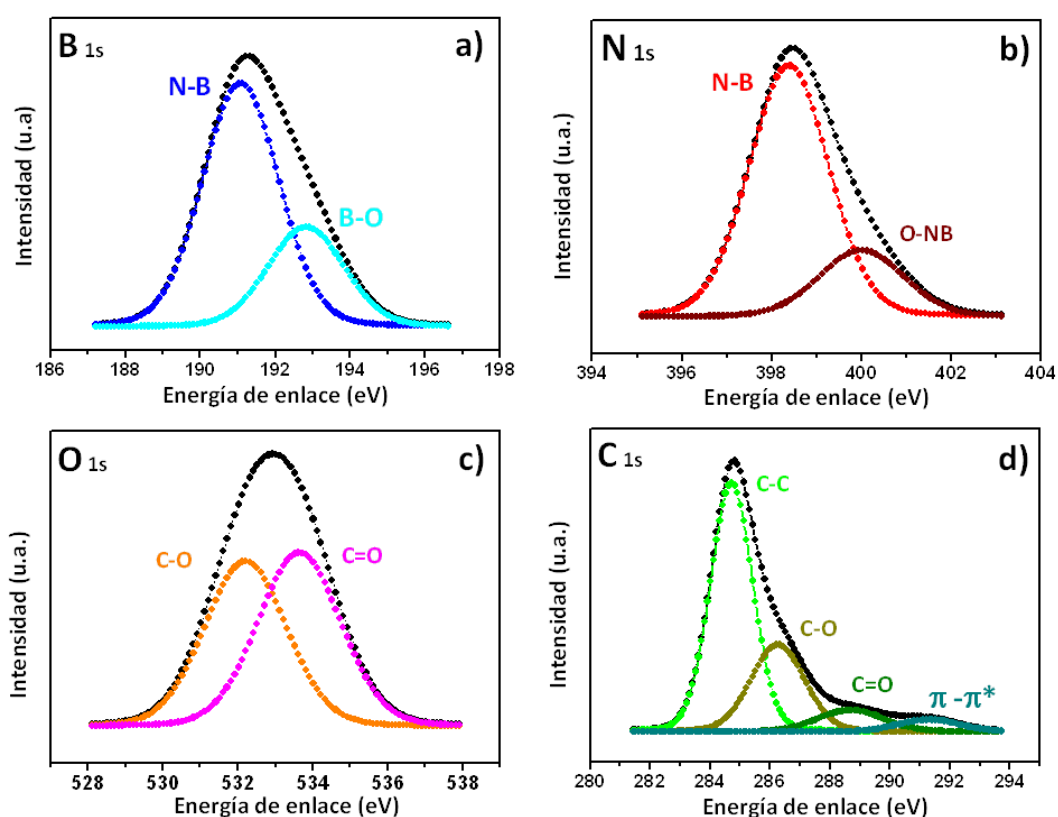


Figura 1.7. Espectros de XPS de los niveles de energía de a) B1s, b) N1s, c) O1s y d) C1s de los MWCNTs recubiertos con BN.

El espectro de B1s (Figura 1.7a) muestra dos bandas a 191,1 y 192,8 eV que están asociadas a las energías de enlaces entre B-N y B-O, respectivamente. La existencia del enlace B-N también es confirmada por el pico a 398,4 eV del espectro de N1s (Figura 1.7b). Al mismo tiempo, se comprueba que el BN está enlazado con el oxígeno mediante el enlace O-NB, el cual aparece a 400,0 eV en el espectro de N1s (Figura 1.7b) y el enlace

B-O del espectro de B1s (Figura 1.7a). Estos átomos de oxígeno fueron generados durante la oxidación de los MWCNTs en la primera etapa de formación del recubrimiento y están unidos covalentemente al carbono de los nanotubos, como demuestran las energías de enlace del C-O (532,1 eV) y C=O (533,6 eV) del espectro de O1s (Figura 1.7c). La formación de estos enlaces queda de nuevo de manifiesto en el espectro de C1s, situándose las energías de enlace del C-O y C=O a 286,2 y 288,7 eV (Figura 1.7d), respectivamente. Por último, el espectro de C1s muestra las energías de enlace características de los CNTs, es decir, enlace C-C a 284,7 eV y enlace π - π^* a 291,3 eV. Por tanto, los resultados confirman la existencia del recubrimiento de BN enlazado a los grupos hidroxílicos y carboxílicos presentes en la superficie de los MWCNTs.

1.3.2.3. Recubrimientos con SiO₂

Los tratamientos SiO₂-1 y SiO₂-2, los cuales se diferencian en la relación de concentración MWCNTs:NH₄OH:TEOS, dieron lugar a recubrimientos uniformes y continuos de los nanotubos (Figura 1.8a), con espesores aproximados de 20 nm (Figura 1.8b) y 10 nm (Figura 1.8c), respectivamente.

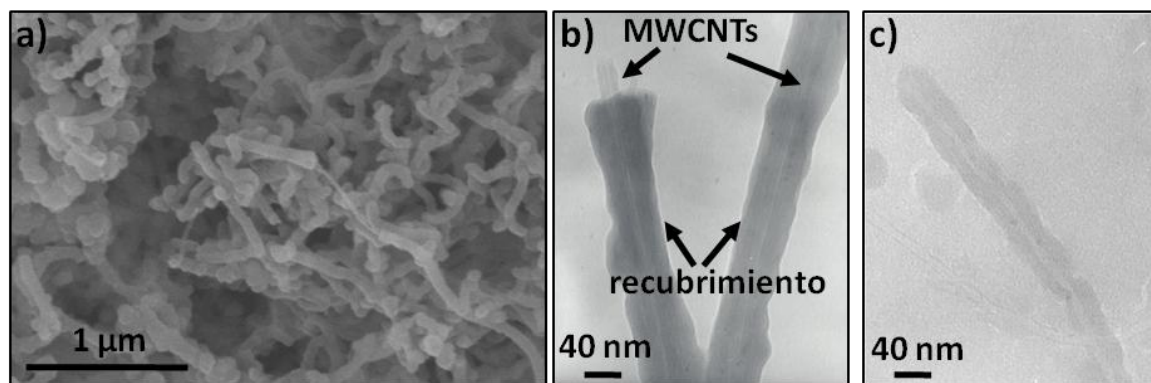


Figura 1.8. Micrografías de los recubrimientos de SiO₂ obtenidas por: a) MEB y b) MET del tratamiento SiO₂-1 y c) MET del tratamiento SiO₂-2.

El análisis termogravimétrico (ATG, Netzsch STA-409) de los MWCNTs recubiertos permitió determinar el contenido de SiO₂ del recubrimiento mediante la pérdida de peso de los nanotubos (Figura 1.9). Se observa una pérdida de peso en torno al 10 % en ambos

recubrimientos a temperaturas inferiores a 500 °C, lo cual está asociado a la combustión del agente ligante orgánico (AEAPS). Entre 500 y 700 °C tiene lugar la oxidación de los nanotubos y a partir de 700 °C se mantiene estable la pérdida de peso ya que corresponde al residuo, en este caso de SiO₂. De esta forma, se estimó un contenido de SiO₂ en los recubrimientos de SiO₂-1 y SiO₂-2 del 83 y 46 % en peso, respectivamente.

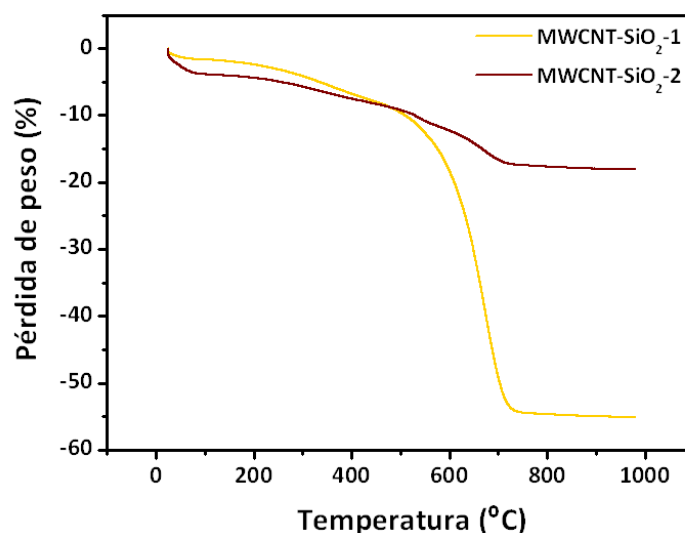


Figura 1.9. Curvas de ATG de los MWCNTs recubiertos con SiO₂ con los tratamientos SiO₂-1 y SiO₂-2.

Considerando que un exceso de SiO₂ puede aumentar considerablemente la cantidad de fase líquida durante el proceso de sinterización y tener un efecto negativo en las propiedades del material compuesto, se seleccionó el tratamiento que daba lugar al recubrimiento de menor espesor, es decir, SiO₂-2 (10 nm). Este recubrimiento fue caracterizado mediante espectroscopia de IR (Figura 1.10). El espectro muestra, además de las vibraciones de enlace correspondientes a la naturaleza de los MWCNTs, vibraciones debidas al enlace Si-OH a 798 y 3214 cm⁻¹, y a 1096 cm⁻¹ asociados al enlace Si-O-Si, confirmando la naturaleza del recubrimiento con SiO₂. En adelante, los nanotubos recubiertos con el tratamiento SiO₂-2 se denominarán MWCNT-SiO₂.

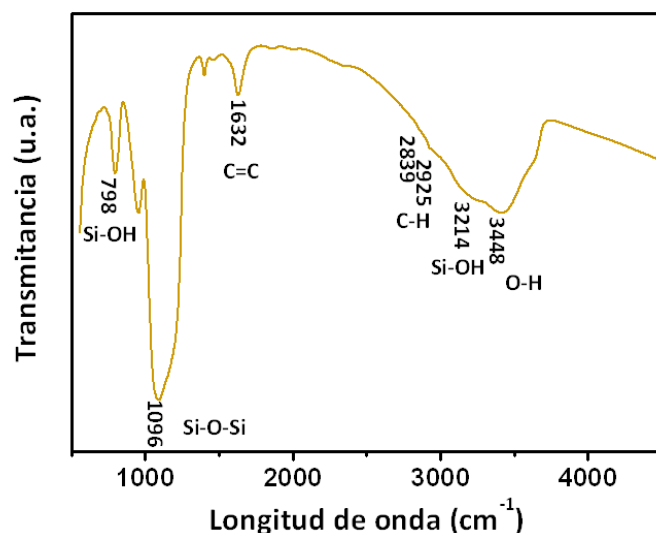


Figura 1.10. Espectro de Infrarrojo de los MWCNT-SiO₂.

1.3.3. Estabilidad térmica de los MWCNTs funcionalizados

La estabilidad térmica de los nanotubos tratados con los diferentes procesos de funcionalización fue estudiada y comparada con los nanotubos de partida mediante la técnica de ATG (Figura 1.11). Como se observa, los MWCNT-AR apenas presentan pérdida de peso hasta 500 °C, temperatura a la cual comienzan su oxidación y que termina alrededor de los 630 °C. El residuo tras el proceso térmico es aproximadamente de un 5 % en peso y corresponde a las partículas del catalizador metálico utilizado para la síntesis de los MWCNTs. Respecto a los MWCNTs funcionalizados, los MWCNT-OX sufren degradación térmica en dos etapas. La primera tiene lugar hasta los 500 °C, con una pérdida de alrededor del 10 % en peso producida por la descarboxilación de los grupos carboxílicos y la eliminación de los grupos hidroxílicos. La segunda etapa comienza alrededor de los 500 °C y es similar a la sucedida en los MWCNT-AR, aunque la pérdida de peso debido a la oxidación de los nanotubos es más lenta y se extiende hasta los 690 °C. Los MWCNT-OX no dejan ningún residuo ya que las partículas metálicas que actúan como catalizadores son eliminadas durante el proceso de oxidación en vía húmeda.

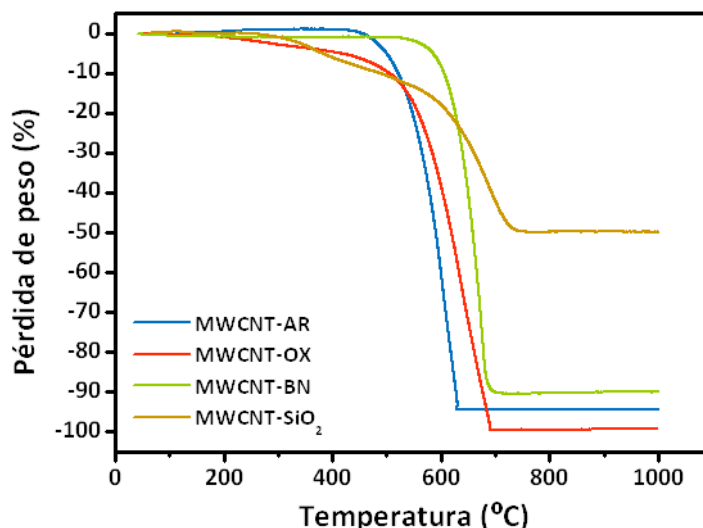


Figura 1.11. Curvas de ATG de los nanotubos de partida y funcionalizados.

Los MWCNT-BN tienen una mayor resistencia a la oxidación que el resto ya que mantienen su integridad hasta los 600 °C, lo que supone un 20 % de incremento en comparación con los MWCNT-AR. La combustión finaliza a los 700 °C, dejando un residuo del 10 % en peso que es atribuido al recubrimiento de BN. Por último, los MWCNT-SiO₂ sufren una oxidación térmica que tiene lugar en dos etapas. En la primera, con una pérdida de peso de aproximadamente del 10 %, el agente ligante (AEAPS) se descompone hasta aproximadamente los 500 °C. A partir de esta temperatura comienza la combustión lenta de los MWCNT-SiO₂ que finaliza en torno a 720 °C, actuando el recubrimiento como protector térmico. El residuo con un 46 % en peso corresponde al SiO₂.

1.4. Conclusiones

- i) El proceso de sonicación en baño de ultrasonidos en etanol permite obtener MWCNTs completamente desaglomerados y dispersos.
- ii) Los nanotubos de carbono han sido funcionalizados covalentemente con éxito empleando tanto procesos de oxidación como desarrollando recubrimientos con BN y SiO₂.

- iii) Se han incorporado grupos hidroxílicos (-OH) y carboxílicos (-COOH) a la superficie de los MWCNTs sin dañar su estructura mediante tratamientos de oxidación en vía húmeda utilizando una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en caliente.
- iv) Los MWCNTs han sido recubiertos por una capa continua de BN de aproximadamente 5 nm de espesor, la cual está unida a los nanotubos a través de grupos hidroxílicos y carboxílicos.
- v) Se han obtenido MWCNTs recubiertos con una capa continua de SiO_2 de entre 10 y 20 nm dependiendo de la relación de concentraciones entre NH_4OH y TEOS.
- vi) Todos los MWCNTs funcionalizados presentan una mayor estabilidad térmica que los nanotubos de partida, en especial los recubiertos con BN con un aumento en la temperatura de inicio de la degradación del 20 %.

1.5. Referencias

1. L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, *"The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,"* Adv. Coll. Inter. Sci., 128 (2006), 37.
2. N. Grossiord, P. Schoot, J. Meuldijk, C. E. Koning, *"Determination of the surface coverage and exfoliated carbon nanotubes by surfactant Molecules in aqueous solution,"* Langmuir, 23 (2007), 3646.
3. R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, L. M. Bharadwaj, *"Comparative study of carbon nanotubes dispersion using surfactants,"* J. Coll. Inter. Sci., 328 (2008), 421.
4. K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. K. Harris, S. C. Tsang, *"Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasounds,"* Carbon, 34 (1996), 814.
5. M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, *"Dispersion and packing of carbon nanotubes,"* Carbon, 36 (1998), 1603.
6. M. T. Byrne, Y. K. Gun'ko, *"Recent advances in research on carbon nanotubes polymer composites,"* Adv. Mater., 22 (2010), 1672.
7. N. G. Sahoo, H. K. F. Cheng, L. Li, S. H. Chan, Z. Judeh, J. Zhao, *"Specific functionalization of carbon nanotubes for advanced polymer Nanocomposites,"* Adv. Funct. Mater., 19 (2009), 3962.

8. H. Park, J. Zhao, J. P. Lu, *"Effects of sidewalls functionalization of conducting properties of single walled carbon nanotubes,"* Nano Letters, 6 (2006), 916.
9. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, *"Solution properties of Single-Walled carbon nanotubes,"* Science, 282 (1998), 95.
10. I. D. Rosca, F. Watari, T Akasaka, *"Oxidation of multi-walled carbon nanotubes by nitric acid,"* Carbon, 43 (2005), 3124.
11. M. Grujicic, G. Gao, A. M. Rao, T. M. Tritt, S. Nayak, *"UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes,"* Appl. Surf. Sci., 214 (2003), 289.
12. T. Savage, S. Bhattacharya, B. Sadanadan, J. Gaillard, T. M. Tritt, Y. P. Sun, *"Photoinduced oxidation of carbon nanotubes,"* J. Phys. Condens. Mat., 15 (2003), 5915.
13. A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, *"Gold cluster on oxygen plasma functionalized carbon nanotubes XPS and TEM studies,"* Nanotechnology, 17 (2006), 1954.
14. S. C. Tsang, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *"Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide,"* Nature, 362 (1993), 520.
15. M. Terrones, *"Science and Technology of the Twenty First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,"* Annu. Rev. Res., 33 419-501 (2003).
16. M. Belmonte, C. Vallés, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, P. Miranzo, M. I. Osendi, *"Processing route to disentangle multi-walled carbon nanotubes towards ceramic composite,"* J. Nano. Nanotech., 9 (2009), 6164.
17. A. Gomathi, M. R. Harika, C. N. R. Rao, *"Urea route to coat inorganic nanowires, carbon fibers and nanotubes by boron nitride,"* Mater. Sci. Eng. A 476 (2008), 29.
18. R. A. DiLeo, B. J. Landi, R. P. Raffaele, *"Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy,"* J. Appl. Phys., 101 (2007), 64307.
19. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *"Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,"* Carbon, 47 (2009), 2970.

20. S. Melchor, J. A. Doblado, "CoNTub: An algorithm for connecting two arbitrary carbon nanotubes," J. Chem. Inf. Comp. Sci., 44 (2004), 1639. La imagen se generó con el programa *Avogadro 1.0.3* y su renderizado con el programa *Povray*.

CAPÍTULO 2

PROCESAMIENTO Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE Si_3N_4 /MWCNTs

2.1. Introducción

2.1.1. Procesamiento de materiales conteniendo nanotubos de carbono

Tras la dispersión de los MWCNTs en el medio dispersante, el segundo reto a tener en cuenta en el procesamiento de materiales cerámicos que contienen CNTs es mantener dentro de la matriz la dispersión estable de CNTs, distribuyendo de forma homogénea los nanotubos entre las partículas cerámicas. Esta dispersión debe ir acompañada de un buen anclaje mecánico entre los nanotubos y el cerámico, lo que en sí supone un nuevo reto. Habitualmente la preparación de mezclas de polvos cerámicos y CNTs se realiza añadiendo directamente los nanotubos a una suspensión en medio alcohólico de los polvos cerámicos empleando sonicación y/o molienda de bolas. Con este método se han procesado, entre otros, materiales compuestos basados en Si_3N_4 ,¹⁻³ Al_2O_3 ,⁴⁻⁶ mullita⁷ o SiO_2 ,⁸ con contenidos de CNTs que varían normalmente entre el 1 y el 10 % en volumen. En la mayor parte de los casos las dispersiones obtenidas son homogéneas para contenidos de CNTs inferiores al 2 % en vol., pero tienden a aglomerarse para valores superiores lo que provoca una disminución de la densidad del material compuesto y de sus propiedades finales.^{3-5,8}

En ocasiones, para obtener los CNTs dispersos entre polvos cerámicos de tipo oxidico, se ha recurrido al procesamiento coloidal empleando generalmente como medio líquido agua.⁹ El objetivo es mantener la dispersión estable tanto de los polvos cerámicos como de los CNTs a un pH determinado empleando surfactantes, catiónicos o aniónicos, para posteriormente conformar el material y eliminar el medio líquido. De esta forma, se han desarrollado mezclas con una buena dispersión de los CNTs en matrices de Al_2O_3 ¹⁰⁻¹² y SiO_2 ¹³⁻¹⁵ con contenidos hasta del 16 y 10 % vol., respectivamente. En el caso de los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$, la estabilización de la suspensión se complica enormemente al contar la composición cerámica con mezclas de óxidos, los cuales son necesarios para favorecer la densificación del material. De esta forma, los puntos isoeléctricos de cada componente de este sistema barren prácticamente la totalidad del rango de pH, desde 3 para el Si_3N_4 (datos aportados por el suministrador), alrededor de 7 para los CNTs¹⁶ (depende del tipo de nanotubo) y hasta 10 para Y_2O_3 ¹⁷ (usado habitualmente como

aditivo de sinterización), dificultando encontrar unos valores de pH donde la suspensión sea estable.

Por último, el crecimiento “in situ” de los CNTs en los polvos cerámicos supone un nuevo método de fabricación de materiales compuestos homogéneos. Para ello, catalizadores metálicos como níquel, cobalto o hierro son añadidos a la composición cerámica y tras un proceso de CVD en presencia de acetileno se sintetizan los CNTs. Este fue el método utilizado para desarrollar por primera vez materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$,^{18,19} aunque posteriormente se ha desarrollado sobre otros polvos cerámicos como el óxido de zirconio o circona (ZrO_2).²⁰ Las principales ventajas del crecimiento “in situ” de CNTs son la buena dispersión que se consigue para contenidos de CNTs de hasta 10 % en vol. y la excelente unión alcanzada entre el nanotubo y la matriz. Sin embargo, el principal problema reside en que las partículas de catalizador quedan atrapadas en los extremos del interior de los nanotubos, y la presencia de un alto contenido de estas partículas metálicas en el material compuesto puede producir variaciones tanto en el proceso de densificación como en sus propiedades finales. La eliminación de estas partículas metálicas mediante procesos químicos es complicada y suele afectar a las características de los CNTs.

2.1.2. Sinterización de materiales de Si_3N_4

La sinterización es un proceso por el cual un compacto de polvos inorgánicos es sometido a un tratamiento térmico por debajo de su temperatura de fusión para generar la unión entre las partículas. Este fenómeno está dominado por el transporte de masa mediante difusión por lo que requiere del empleo de altas temperaturas para activar un número de átomos con suficiente energía para transportarse.²¹ La presencia de pequeñas cantidades de fase líquida favorece el transporte de masa y el reordenamiento de las partículas. Este mecanismo se conoce como sinterización en fase líquida (*liquid phase sintering*, LPS), y para que tenga lugar es necesario que estén presentes al menos dos componentes: uno mayoritario y otro minoritario que se denomina aditivo de sinterización, de forma que al incrementar la temperatura durante el tratamiento

térmico, los aditivos de sinterización pueden fundirse o reaccionar con una parte del componente mayoritario dando lugar a la formación de un líquido.

Durante el LPS se distinguen 3 etapas o procesos que habitualmente se solapan:²² i) reagrupamiento de las partículas, ii) solución-precipitación y iii) crecimiento de grano mediante el proceso de engrosamiento (*Ostwald ripening*). El reagrupamiento de las partículas tiene lugar desde el comienzo del proceso de sinterización y se ve favorecido por el empleo de presión y por la formación de la fase líquida. Ésta reduce la fricción al movimiento entre las partículas favoreciendo su reordenamiento y aumentando la densificación. En la etapa de solución-precipitación, la disolución de las partículas tiene lugar en los puntos de contacto entre partículas lo que produce una aproximación entre los centros. El soluto disuelto en la fase líquida se transfiere a través del líquido desde el contacto a las zonas no sometidas a compresión, precipitando en las zonas de las partículas con un potencial químico menor. Este proceso genera que los puntos de contacto entre partículas sean planos, produciéndose la contracción y la densificación del sistema. La velocidad de disolución de las partículas decrece al incrementar el área de contacto ya que las superficies planas presentan menores energías. Por último, si la cantidad de fase líquida es suficiente el crecimiento de grano tiene lugar mediante el proceso de *Ostwald ripening*. Las partículas más pequeñas debido a su mayor energía interfacial se disuelven en el medio líquido y precipitan sobre las partículas de mayor tamaño al presentar menor energía. Por tanto, las partículas con un tamaño superior a un determinado tamaño crítico crecen a expensas de las partículas de menor tamaño.²³

La sinterización en estado sólido del Si_3N_4 es muy compleja debido a su baja difusividad, resultado del fuerte carácter covalente de su enlace, y a la descomposición que tiene lugar a temperaturas superiores a 1847 °C y a 1 atm. de presión.²⁴ Por este motivo se recurre a la LPS para favorecer la sinterización a temperaturas inferiores a la de la descomposición del Si_3N_4 . Deeley y col.²⁵ consiguieron por primera vez en la década de los 60's densificar Si_3N_4 utilizando la técnica de prensado en caliente (hot pressing, HP), que aporta elevadas temperaturas y presiones mecánicas, añadiendo a los polvos de partida pequeñas cantidades de aditivos. Es posible obtener materiales densos de Si_3N_4

sin aplicar una presión externa, aunque esto requiere de un gran contenido de aditivos de sinterización.²⁶

Los aditivos de sinterización comúnmente utilizados para promover LPS son mezclas de metales oxídicos como Li_2O , CaO , MgO , SrO_2 , Al_2O_3 , TR_2O_3 (TR=Tierras raras), ZrO_2 , o mezclas de estos óxidos con no óxidos como AlN , ZrN y Mg_3N_2 .²⁴ Estos aditivos de sinterización reaccionan con el SiO_2 presente en la superficie de las partículas del Si_3N_4 , lo que da lugar a la formación de un líquido eutéctico durante las altas temperaturas alcanzadas en la sinterización.

Como se mencionó en la introducción de esta memoria, el Si_3N_4 presenta distintas fases cristalinas con diferente estabilidad térmica. Así, los polvos de fase cristalina α transforman irreversiblemente a fase β a temperaturas superiores a 1300 °C. Además, la diferencia de energía debido al tamaño de los granos hace que las partículas más pequeñas, tanto α como β , tiendan a disolverse en la fase líquida precipitando posteriormente sobre las de mayor tamaño. Por tanto, los granos α tienden a disolverse en el líquido y a precipitar como fase cristalina β , dando lugar simultáneamente al crecimiento de grano. El crecimiento de los granos β tiene una dirección preferencial en el eje c de su celda unidad debido a la anisotropía en su energía superficial, lo que genera el característico crecimiento alargado de los granos β del Si_3N_4 .

La densificación de los materiales de Si_3N_4 puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas de sinterización como son la sinterización sin presión (PS), con presión mecánica (HP y prensado isostático en caliente, HIP) o con presión de gas (GPS).²⁶ La sinterización sin presión no es muy empleada ya que requiere una gran cantidad de aditivos de sinterización. El empleo de presión mecánica durante las altas temperaturas alcanzadas en la sinterización genera un incremento en la cinética de densificación al estar favorecidos los procesos de deformación y difusión. El GPS es el proceso más empleado en la industria ya que permite obtener piezas con formas complejas, bajo coste, elevada reproducibilidad y buenas propiedades finales del material. Además de estos equipos, durante los últimos años ha tenido un gran auge una nueva técnica de

sinterización basada en el empleo de corriente eléctrica que será explicada con mayor detalle en el siguiente apartado.

2.1.3. Sinterización mediante *Spark Plasma Sintering*

La sinterización mediante corriente eléctrica fue desarrollada y patentada en la década de los 60's en EE.UU. por K. Inoue para el desarrollo de materiales metálicos y cerámicos,^{27,28} aunque no fue hasta finales de los 80's y principios de los 90's, una vez la patente expiró, cuando se empezaron a desarrollar un número importante de equipos basados en esta técnica. Genéricamente se le conoce como ECAS que corresponde a las siglas en inglés "Electric Current Assisted Sintering".²⁹

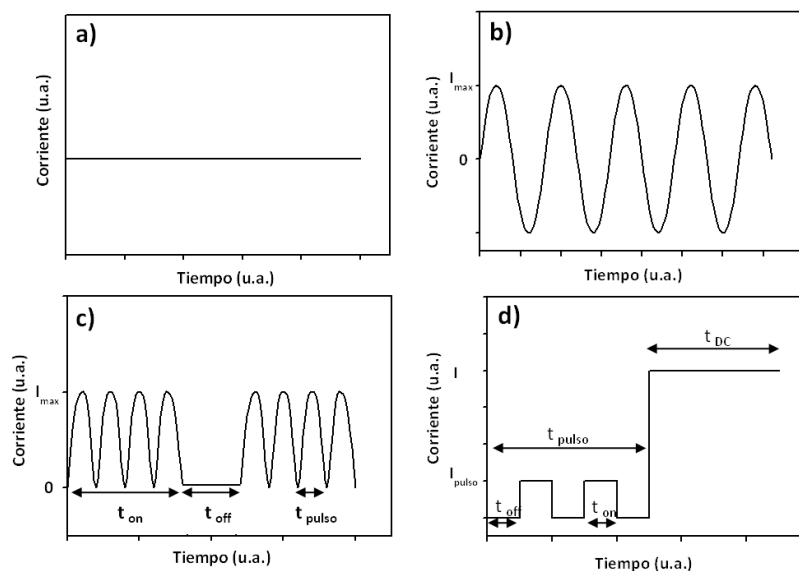


Figura 2.1. Gráficos de corriente de los equipos de sinterización mediante corriente eléctrica: a) DC, b) AC, c) DC pulsada y d) DC pulsada + DC.

Se pueden distinguir diferentes equipos en función del tipo de corriente empleada: corriente directa (DC), corriente alterna (AC), corriente directa pulsada (DC pulsada) y combinación de corriente directa pulsada y corriente directa (DC pulsada + DC) (Figura 2.1). En esta Tesis Doctoral se ha empleado como equipo de sinterización el conocido como Spark Plasma Sintering (SPS), el cual utiliza corriente directa pulsada al

tiempo que aplica una presión mecánica uniaxial durante el ciclo térmico. Desde el desarrollo de este equipo su interés no ha parado de crecer, incrementando el número de trabajos tanto científicos como comunicaciones a congresos durante los últimos 15 años de forma exponencial llegando hasta casi los 450 trabajos en 2010 (Figura 2.2, datos obtenidos de ISI Web of Knowledge).

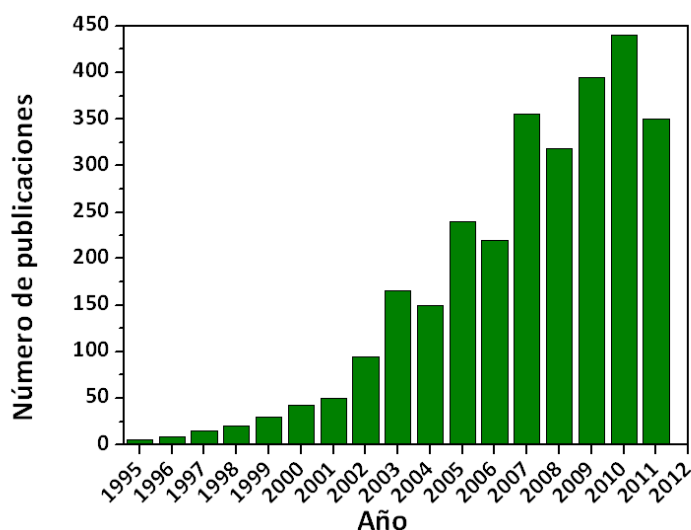


Figura 2.2. Número de publicaciones y comunicaciones a congresos donde aparecen como palabra clave "Spark Plasma Sintering". El año 2011 está incompleto. (Fuente ISI Web of Knowledge)

Las principales ventajas del SPS frente a los métodos de sinterización convencionales son una mayor velocidad de calentamiento ($> 100 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) y menores temperaturas de sinterización y tiempos de permanencia a la máxima temperatura.³⁰ Esto permite obtener materiales densos con crecimiento de grano limitado, lo que posibilita el desarrollo de microestructuras nanométricas. Además, en el caso de los materiales de Si_3N_4 , el grado de transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ puede ser reducido considerablemente. Así, se puedan diseñar y desarrollar materiales de Si_3N_4 con diferentes tipos de microestructuras y, por tanto, de propiedades.

La técnica de SPS es muy similar al HP ya que todos los componentes del interior del sistema (pistones, espaciadores, troquel) son de grafito y se aplica una presión axial

durante el ciclo térmico, diferenciándose en el modo de generar el calentamiento bien por corriente eléctrica (SPS) bien a través de una resistencia de grafito (HP).

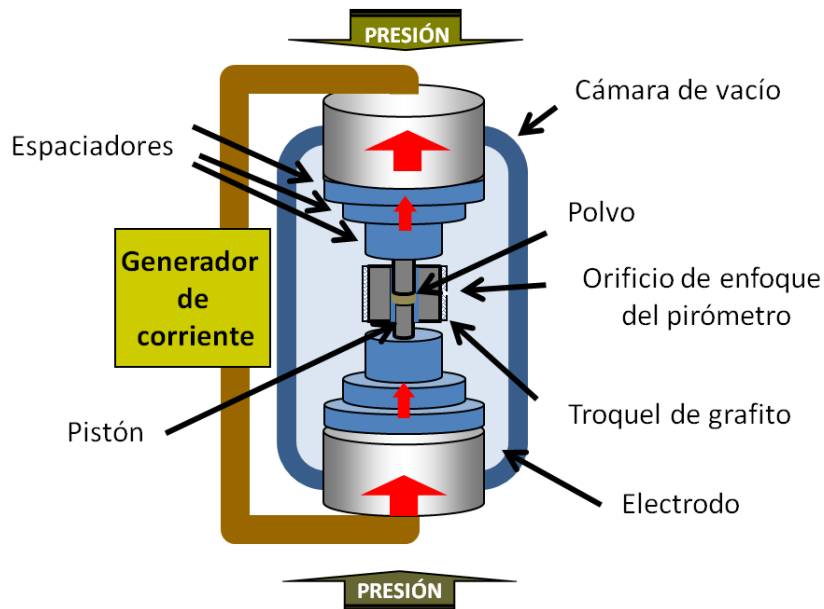


Figura 2.3. Esquema del montaje y de los componentes del SPS.

La Figura 2.3 muestra un esquema del equipo de SPS empleado en esta Tesis Doctoral. El polvo y los distintos componentes de grafito se colocan en el interior de una cámara de vacío de acero inoxidable, la cual permite trabajar en atmósfera de vacío o con gases inertes (N_2 , Ar). El polvo cerámico se coloca dentro de un troquel de grafito confinado por dos pistones, los cuales a su vez están en contacto con los electrodos metálicos a través de una serie de espaciadores de grafito, haciendo que todo el conjunto esté conectado y permitiendo el paso de corriente eléctrica. Ésta tiene una baja diferencia de potencial, entre 0 y 10 V, y elevadas intensidades de corriente, entre 0 y 60000 A. La circulación de corriente se realiza mediante pulsos, donde cada pulso tiene una duración de 3,3 ms, y comúnmente se utiliza un patrón de pulsos compuestos por 12 pulsos activos y 2 pulsos desactivados (12:2). Además, el sistema ejerce una presión uniaxial sobre los polvos cerámicos de hasta 100 kN. El troquel presenta un orificio a la mitad de su altura con una profundidad que alcanza hasta la mitad del espesor de la pared donde se introduce un termopar o se focaliza un pirómetro. En el proceso de SPS, además de los parámetros propios de sinterización como velocidad de calentamiento,

carga aplicada, atmósfera, etc., tienen una gran influencia en la densidad final del material parámetros tales como el grado de compactación inicial y, en especial, la conductividad eléctrica y térmica del polvo a densificar ya que hace que los flujos de corriente y de temperatura varíen.

Aunque el empleo de SPS favorece la sinterización de la mayoría de los materiales, los mecanismos responsables de ese aumento todavía no están claramente establecidos y existe un notable debate científico sobre los mismos. Una de las primeras hipótesis propuestas fue la formación de un plasma entre las partículas que eliminaba las impurezas de su superficie y mejoraba el transporte de masa.³¹ Sin embargo, la ausencia de ese plasma ha sido recientemente probado por otros autores.³² Posteriormente se han propuesto diversos mecanismos entre los que cabe destacar el calentamiento por *efecto Joule* y los efectos asociados al campo eléctrico como la *electromigración*.^{33,34} La mayor parte de estos mecanismos se han basado para explicar el comportamiento en materiales metálicos, y en el caso de cerámicos aislantes, fundamentalmente en aquellos que densifican en estado sólido como la Al_2O_3 . En el caso particular del Si_3N_4 se ha propuesto un mecanismo de “*engrosamiento dinámico*” que se basa en que el movimiento de las especies cargadas aumenta por efecto del campo eléctrico lo que produce una mayor difusión y homogenización de la fase líquida durante la etapa de solución-precipitación y un rápido crecimiento de grano.³⁵

Nishimura y col.³⁶ publicaron por primera vez en 1995 resultados sobre la densificación de materiales de Si_3N_4 empleando la técnica de SPS. Estos autores observaron que el crecimiento de grano podía ser limitado mediante el uso de esta técnica. Desde entonces el número de trabajos en materiales basados en Si_3N_4 sinterizados por SPS se ha incrementado de manera continua,³⁷ siendo los motivos principales de su empleo la baja transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ y el bajo crecimiento de grano debido al menor tiempo de permanencia a la máxima temperatura y mayor velocidad de calentamiento que el resto de técnicas de sinterización.³⁸⁻⁴¹ Estas características han permitido el desarrollo de materiales densos de Si_3N_4 con tamaño de grano nanométrico, lo cual no era posible hasta el desarrollo de esta técnica.

Los primeros materiales compuestos de Si_3N_4 conteniendo CNTs se sinterizaron mediante HIP a 1700 °C y añadiendo 10 % en peso de aditivos, aunque no se alcanzó la completa densificación y los CNTs se degradaron durante el proceso.⁴² Otros materiales compuestos de Si_3N_4 con contenidos de MWCNTs del 1,8 % en volumen fueron obtenidos completamente densos combinando GPS y HIP a 1700 °C y añadiendo hasta un 18 % en peso de aditivos de sinterización.¹ Hasta este momento, el empleo de SPS en materiales de Al_2O_3 /CNTs a temperaturas en torno a 1150 °C mostró que podrían ser densificados sin degradar los CNTs.⁴³ A pesar de que los materiales basados en Si_3N_4 requieren de temperaturas mayores, el primer trabajo donde se empleó SPS en materiales con 1% en peso de MWCNTs a 1650 °C fue publicado en 2005, aumentando la densidad respecto del material obtenido con HIP.⁴⁴ Posteriormente, Corral y col.⁴⁵ utilizaron SPS para sinterizar entre 1600-1800 °C materiales de Si_3N_4 conteniendo hasta un 6 % en volumen de SWCNTs, aunque al no añadir aditivos de sinterización las máximas densidades que se alcanzaron fueron del 96,6 % para un 2 % en volumen de SWCNTs.

Por tanto, el SPS se ha convertido en una herramienta fundamental para conseguir materiales de Si_3N_4 con una limitada transformación de fase y crecimiento de grano, así como para densificar materiales cerámicos conteniendo CNTs sin producir su degradación durante el proceso de sinterización.

Los objetivos propuestos han sido:

- i) Desarrollo de una secuencia de procesamiento para la preparación de mezclas homogéneas de polvos de Si_3N_4 que contengan elevada cantidad de MWCNTs.
- ii) Estudio de los mecanismos de sinterización que tienen lugar durante la densificación de los materiales de Si_3N_4 con la técnica de SPS.
- iii) Sinterización de los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs mediante SPS.
- iv) Estudio microestructural de los materiales monolíticos y compuestos de Si_3N_4 conteniendo MWCNTs.

2.2. Procedimiento experimental

2.2.1. Preparación de las mezclas de Si_3N_4 y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$

Las composiciones de Si_3N_4 se han preparado utilizando como polvos de partida Si_3N_4 (SN-E10, Industria UBE) con un tamaño medio de partícula (d_{50}) de 200 nm y un contenido en fase cristalina $\alpha > 95 \%$, a los cuales se les ha añadido como aditivos de sinterización Al_2O_3 (SM8, Baikowski Chimie, $d_{50} = 300$ nm) y Y_2O_3 (Grado C, H. C. Starck GmbH & Co., $d_{50} = 900$ nm). Se han preparado tres composiciones de Si_3N_4 con diferentes contenidos de aditivos, los cuales se han identificado como SN2A5Y, SN1A3Y y SN0.5A2Y donde SN, A e Y corresponden a Si_3N_4 , Al_2O_3 y Y_2O_3 , respectivamente, y los números que preceden a las letras indican el contenido en peso de cada aditivo (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Descripción de las composiciones de Si_3N_4 monolítico en las que se incluye el contenido de cada composición, su relación en peso y su porcentaje en volumen.

Nomenclatura	Si_3N_4 (% peso)	Al_2O_3 (% peso)	Y_2O_3 (% peso)	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Aditivos (% vol.)
SN2A5Y	93,0	2,0	5,0	2,5	4,9
SN1A3Y	96,0	1,0	3,0	3,0	2,7
SN0.5A2Y	97,5	0,5	2,0	4,0	1,7

Cada composición fue homogenizada en etanol empleando un molino de atrición con bolas de Si_3N_4 durante 2 horas. Posteriormente, el etanol se eliminó utilizando un rotavapor y el matraz con los polvos se introdujo en una estufa a 120°C durante 24 horas. Por último, los polvos fueron tamizados por $63\ \mu\text{m}$ de luz de malla.

En el caso de las mezclas de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$, éstas se prepararon dispersando cada componente por separado (polvos cerámicos y nanotubos). La composición cerámica seleccionada fue la correspondiente a SN2A5Y la cual se homogenizó en etanol como se ha descrito anteriormente. Por otro lado, los MWCNTs, tanto originales como

funcionalizados, fueron dispersados también en etanol en un baño de ultrasonidos durante 1 hora. Ambas suspensiones fueron mezcladas combinando durante 1 hora agitación mecánica mediante rotor de palas a 300 r.p.m. y baño de ultrasonidos. Para conseguir los polvos secos y tamizados se siguió el mismo procedimiento que el descrito en las composiciones de Si_3N_4 . La Figura 2.4 muestra el esquema del procesamiento seguido para la obtención de las distintas composiciones.

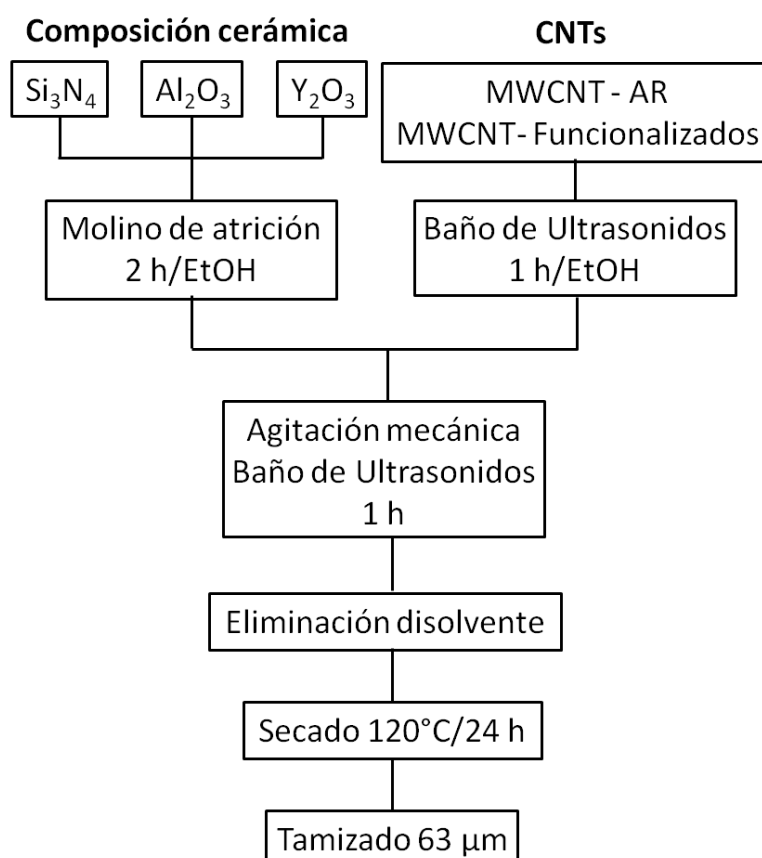


Figura 2.4. Esquema del procesamiento desarrollado para los polvos del material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$.

Se prepararon mezclas $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ con contenidos en nanotubos entre 1 y 5 % en peso que corresponden a un porcentaje en volumen entre 1,8 y 8,6 % considerando que la densidad de los MWCNTs y de la mezcla cerámica es de 1,80 y 3,23 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. En el caso de los materiales compuestos con nanotubos recubiertos se recalcularon las composiciones para mantener el mismo contenido en volumen que en las mezclas con MWCNTs sin funcionalizar u oxidados.

2.2.2. Sinterización mediante SPS

Los ensayos de sinterización se realizaron en un equipo de SPS (SPS-510CE, SPS Syntex Inc.) colocando 3 gramos de polvo en el interior del troquel con un diámetro interno de 20 mm. A continuación, y una vez colocados los pistones, el polvo fue prensado manualmente con una carga de 2 MPa. El dispositivo formado por el troquel y los pistones fue alineado con los espaciadores y los electrodos, quedando un sistema simétrico. Posteriormente, se aplicó de forma automática y a través del sistema de presión del SPS una carga de 6,2 kN (20 MPa). Para evitar pérdidas de temperatura por radiación, el troquel se rodeó por una malla de fibra de carbono con un orificio en la misma posición del orificio del troquel. Con el fin de mejorar el contacto y así favorecer el paso de corriente eléctrica y la transferencia de calor, así como evitar posibles reacciones, el polvo cerámico se puso en contacto con el interior del troquel y con los pistones a través de una serie de láminas de grafito. La temperatura máxima de sinterización varió entre 1500 y 1675 °C, y para evitar que la temperatura máxima fuera sobrepasada se empleó una secuencia de rampas de calentamiento que disminuyeron progresivamente la velocidad desde los 133 °C·min⁻¹, utilizada en el intervalo de 600-1400 °C, hasta 1 °C·min⁻¹ en los 5 minutos finales de estabilización de la máxima temperatura (Figura 2.5). Posteriormente, el flujo de corriente eléctrica se cortó y comenzó el proceso de enfriamiento. Durante todo el ciclo de calentamiento se aplicó una carga uniaxial de 15,7 kN (50 MPa), presión que se alcanza durante el primer minuto del ensayo (Figura 2.5). La carga disminuyó hasta un valor de 6,2 kN (20 MPa) al acabar el tiempo de permanencia a la máxima temperatura. Todos los ensayos fueron realizados en una atmósfera de vacío de 4 Pa y una relación de pulsos activos/no activos de 12:2.

Los parámetros de sinterización como voltaje, intensidad de corriente, temperatura, presión de vacío, presión axial y desplazamiento en el eje z (dz) fueron registrados de forma continua durante todo el ensayo. Con el propósito de comparar los resultados de sinterización con los obtenidos por técnicas convencionales, se llevaron a cabo algunos ensayos utilizando la técnica de HP. Éstos se realizaron aplicando presiones de 50 MPa en atmósfera de N₂ (0,1 MPa) y rampas de calentamiento y enfriamiento de 10

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se seleccionaron 1600 y 1750 $^{\circ}\text{C}$ como valores de temperatura máxima, las cuales se mantuvieron durante 5 y 90 minutos, respectivamente.

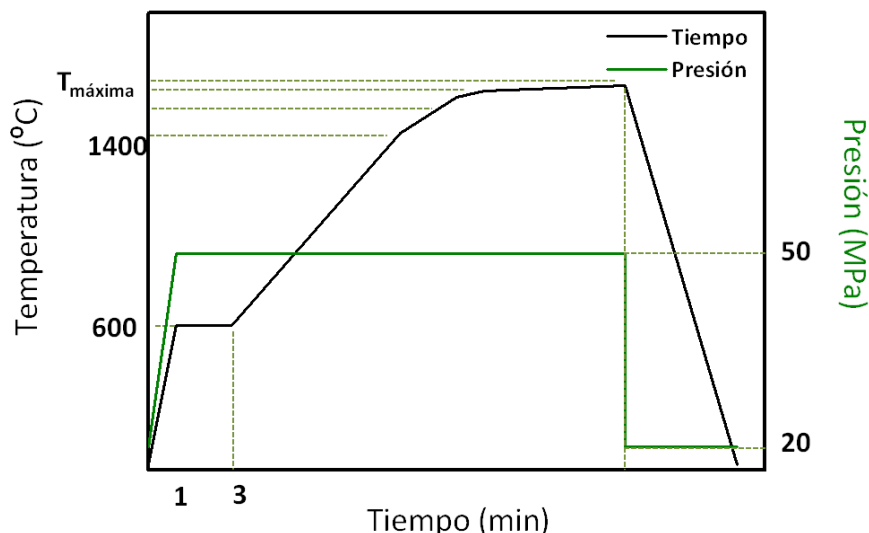


Figura 2.5. Esquema del ciclo de temperatura y presión empleado para la sinterización por SPS de los materiales de Si_3N_4 .

La sinterización de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ se llevó a cabo sólo en el SPS debido a que se comprobó que el empleo de HP, con tiempos largos de proceso a elevadas temperaturas, degradaba considerablemente los MWCNTs. La temperatura máxima de SPS fue de 1585 $^{\circ}\text{C}$ y 1600 $^{\circ}\text{C}$ para los materiales que contenían nanotubos sin recubrir (MWCNT-AR y MWCNT-OX) y recubiertos (MWCNT-BN y MWCNT- SiO_2), respectivamente.

2.2.3. Caracterización microestructural

La densidad se obtuvo experimentalmente mediante el método de Arquímedes en agua. El estudio de las fases cristalinas se llevó a cabo mediante difracción de Rayos X (DRX, Bruker D5000, Siemens), utilizando la expresión de Gazzara y Messier⁴⁶ que relaciona las intensidades de los picos α y β (Anexo I). El estudio microestructural se realizó mediante MEB en muestras en fractura y sobre superficies pulidas (rugosidad inferior a 0,01 μm) y atacadas con un plasma de CF_4/O_2 con una relación 20:1 durante 25

segundos. Los materiales también fueron estudiados empleando un microscopio electrónico de transmisión (MET, 400 kV, Jeol JEM-4000 EX). La determinación del tamaño medio de grano (d_{50}) y del cociente aparente medio (AR_{50}) se hizo mediante análisis de imagen de micrografías obtenidas por MEB (Anexo I).

2.3. Resultados

2.3.1. Sinterización de materiales de Si_3N_4

Los valores de densidad y contenido final de fase α de los materiales monolíticos en función de las condiciones de sinterización y de la cantidad de aditivos empleados aparecen recogidos en la Tabla 2.2. A 1500 °C, el material con el mayor contenido de aditivos (SN2A5Y, 4,85 % en vol.) alcanza una densidad superior al 95 % d_{rel} al utilizar SPS, presentando una elevada cantidad de fase α (76 % frente al 95 % de los polvos de partida). Al aumentar la temperatura hasta 1600 °C durante 5 minutos, este material densifica completamente manteniendo aún un 41 % de fase α . Sin embargo, el empleo de HP a la misma temperatura y tiempo da lugar a un material con elevada porosidad (d_{rel} = 75,5 %). Cuando se incrementó la temperatura hasta 1750 °C durante 90 minutos, se alcanzó una densidad final del 100 %, aunque en este caso se produjo la completa transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Al utilizar SPS y disminuir el contenido de aditivos de sinterización (SN1A3Y, 2,74 % en vol.) se obtienen resultados similares que para la composición SN2A5Y, tanto en densificación como en contenido en fase α , mientras que el material sinterizado empleando HP a 1750 °C y 90 minutos presenta un 1 % de porosidad residual y tan solo un 6 % de fase α . Por último, la composición con menor cantidad de aditivos, SN0.5A2Y (1,7 % en vol. de aditivos), muestra peor sinterabilidad por lo que es necesario aumentar la temperatura del SPS hasta 1675 °C para conseguir la completa densificación del material. Al emplear HP, la densidad relativa es del 98 % y sería necesario aumentar la temperatura para alcanzar el 100 % de densidad. Por tanto, el empleo de SPS favorece la

densificación de los materiales de Si_3N_4 a temperaturas y tiempos inferiores a las requeridas en HP, limitando a su vez el grado de transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Tabla 2.2. Técnica de sinterización, temperatura máxima (T), tiempo a la máxima temperatura (t), densidad (d), densidad relativa (d_{rel}) y contenido en fase cristalina α (%) para cada material de Si_3N_4 .

Composición	Técnica	T (°C)	t (min)	d ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	d_{rel} (%)	α (%)
SN2A5Y	SPS	1500	0	3,08	95,4	76
		1600	5	3,23	100,0	41
		1650	5	3,23	100,0	6
	HP	1600	5	2,44	75,5	85
		1750	90	3,23	100,0	0
SN1A3Y	SPS	1600	5	3,21	100,0	43
	HP	1750	90	3,18	99,0	6
SN0.5A2Y	SPS	1600	5	2,96	92,8	39
		1675	5	3,19	100,0	15
	HP	1750	90	3,12	97,8	13

Las curvas de contracción (dz) y velocidad de contracción ($\frac{d(dz)}{dt}$) en función de la temperatura para los materiales de Si_3N_4 con distinto contenido de aditivos de sinterización se muestran en la Figura 2.6. Los datos de contracción han sido previamente corregidos eliminando el efecto debido a los componentes de grafito del SPS. Las curvas dz (Figura 2.6a) indican que la contracción del compacto comienza a valores de temperatura menores a medida que el contenido de aditivos aumenta, en especial para SN2A5Y, donde el valor de temperatura es del orden de 100 °C inferior al de las otras dos composiciones. Por otra parte, todas las curvas de la velocidad de contracción (Figura 2.6b) se muestran dos máximos característicos del proceso de LPS del Si_3N_4 que se pueden asociar al reagrupamiento de las partículas, entre 1230-1350 °C, y al proceso de solución-precipitación, a temperaturas superiores a 1400 °C. A medida que el contenido de aditivos disminuye, la temperatura correspondiente al primer máximo (T_{max}) aumenta

desde 1280 °C para SN2A5Y hasta 1342 °C para SN0.5A2Y. Además, existe una relación lineal inversamente proporcional entre T_{\max} y el contenido de aditivos (Figura 2.7). Respecto al pico asociado al proceso de solución-precipitación, éste también se desplaza a temperaturas superiores al disminuir el contenido de aditivos. En concreto, mientras que en el material SN2A5Y el máximo aparece a 1425 °C, para SN0.5A2Y tiene lugar a 1576 °C.

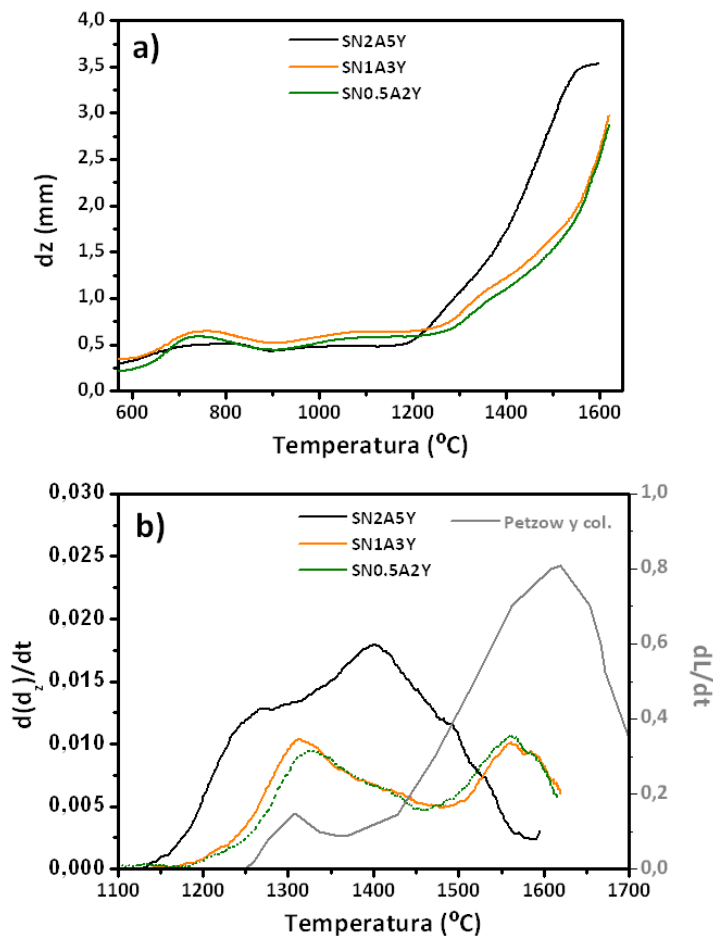


Figura 2.6. a) Contracción (dz) y b) velocidad de contracción ($d(dz)/dt$) en función de la temperatura para las distintas composiciones de Si_3N_4 . Se han incluido en b) los datos de Petzow y col.²⁴ para contenidos del 6,0 % en vol. de aditivos de sinterización y empleando técnicas convencionales de sinterización.

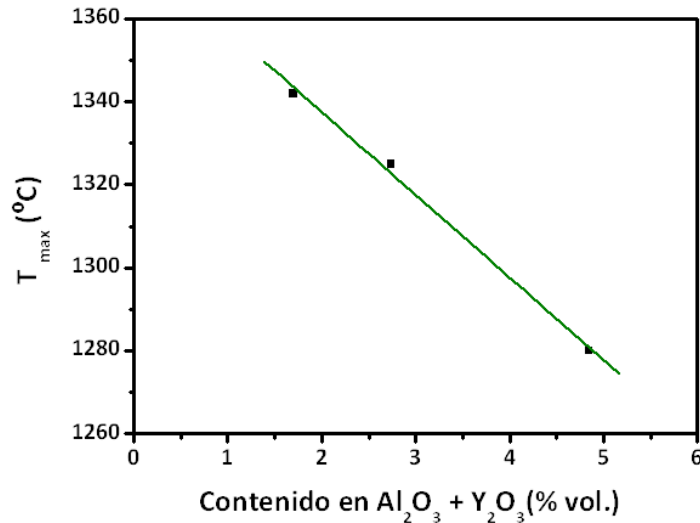


Figura 2.7. Temperatura correspondiente al primer máximo de la velocidad de contracción, T_{\max} , asociado al proceso de reagrupamiento de las partículas en función del contenido de aditivos de sinterización.

Las diferencias en el comportamiento frente a la sinterización de estas tres composiciones pueden ser explicadas considerando la composición de la fase en borde de grano. Dicha composición fue estimada a partir del contenido de aditivos añadido más el contenido de SiO_2 que recubre las partículas de Si_3N_4 , el cual fue calculado teniendo en cuenta la cantidad de O_2 de los polvos de partida (2 % en peso según el suministrador). En la Figura 2.8 se muestra la localización de las distintas composiciones en el diagrama de equilibrio de fases $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A pesar de que la composición en borde de grano de SN2A5Y se encuentra en distinto triángulo de compatibilidad que las otras dos composiciones, todas ellas presentan el mismo punto invariante, por lo que la formación de la fase líquida sucede a la misma temperatura ($\sim < 1400^\circ\text{C}$). No obstante, en el caso del SN2A5Y toda la fase secundaria estará totalmente fundida a 1500°C mientras que hace falta una mayor temperatura para que esto suceda en las composiciones SN1A3Y y SN0.5A2Y. La presencia de una mayor cantidad de líquido a la temperatura de sinterización en el material SN2A5Y explica el desplazamiento a temperaturas menores de los dos máximos de la velocidad de contracción de las dos etapas de LPS.

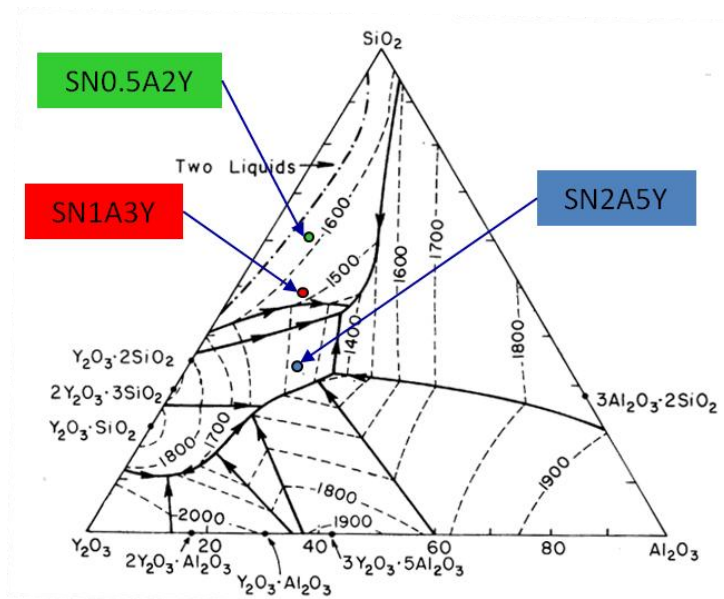


Figura 2.8. Diagrama de equilibrio de fases del sistema Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 donde se han localizado las composiciones en borde de grano correspondientes a SN2A5Y, SN1A3Y y SN0,5A2Y.

Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por Petzow y Hermann,²⁴ que estudiaron la sinterización de materiales de Si_3N_4 conteniendo mezclas de aditivos de Al_2O_3 y Y_2O_3 con valores entre 3,5-8,5 % en volumen. Empleando técnicas de sinterización convencional observaron la presencia de dos máximos, de igual forma que en este trabajo de tesis, aunque aparecían a temperaturas superiores (1320 y 1600 °C, Figura 2.6). Es importante destacar que las mayores velocidades de calentamiento del SPS, comparadas con las habitualmente utilizadas en técnicas de sinterización convencional, deberían promover que la contracción del compacto tuviera lugar a mayores temperaturas y en un margen más estrecho. Sin embargo sucede todo lo contrario. Al comparar los resultados publicados por Petzow y col.²⁴ para materiales con una relación de aditivos Y_2O_3/Al_2O_3 (2,0) similar a la de esta memoria (2,5 para SN2A5Y) se observa que la densificación es acelerada con el empleo del SPS, considerando que la composición SN2A5Y presenta un menor volumen de aditivos (4,9 % vol.) que la empleada en el trabajo de Petzow²⁴ (6,0 % vol.). Además, estos autores observaron que el máximo asociado a la etapa de solución-precipitación tenía una intensidad 4 veces superior a la del máximo del reagrupamiento de partículas. Sin embargo, la relación de intensidades de ambos picos, $I_{sol-prec}/I_{reag} = 4$, disminuye a la mitad al emplear el SPS.

Por tanto, se podría concluir que el SPS favorece la sinterabilidad de los materiales de Si_3N_4 y ello se debe en parte a que la etapa de reagrupamiento de las partículas está potenciada. Esta hipótesis fue confirmada al comparar las microestructuras de los materiales con menor cantidad de aditivos, SN0.5A2Y, sinterizados mediante SPS y HP (Figura 2.9). Esta composición tiene tan sólo 1,7 % en volumen de aditivos y la elevada relación $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ indicaría que el líquido que se forma durante la sinterización debe tener baja mojabilidad.⁴⁷ Así, las micrografías de los materiales sinterizados por HP muestran una distribución inhomogénea de la fase vítrea en todo el material, con zonas donde se han acumulado grandes cantidades de dicha fase vítrea (Figura 2.9a y b) confirmando esa baja mojabilidad. Sin embargo, al utilizar SPS la fase vítrea se distribuye de forma homogénea (Figura 2.9c y d) en torno a los granos de Si_3N_4 , probando que el campo eléctrico tiene una clara influencia en la mojabilidad del líquido, aumentándola y favoreciendo el reagrupamiento de las partículas. Basándonos en estos resultados, se propone el electromojado como un nuevo mecanismo de sinterización en este tipo de materiales, es decir, aquellos que densifican a través de sinterización en fase líquida por SPS.

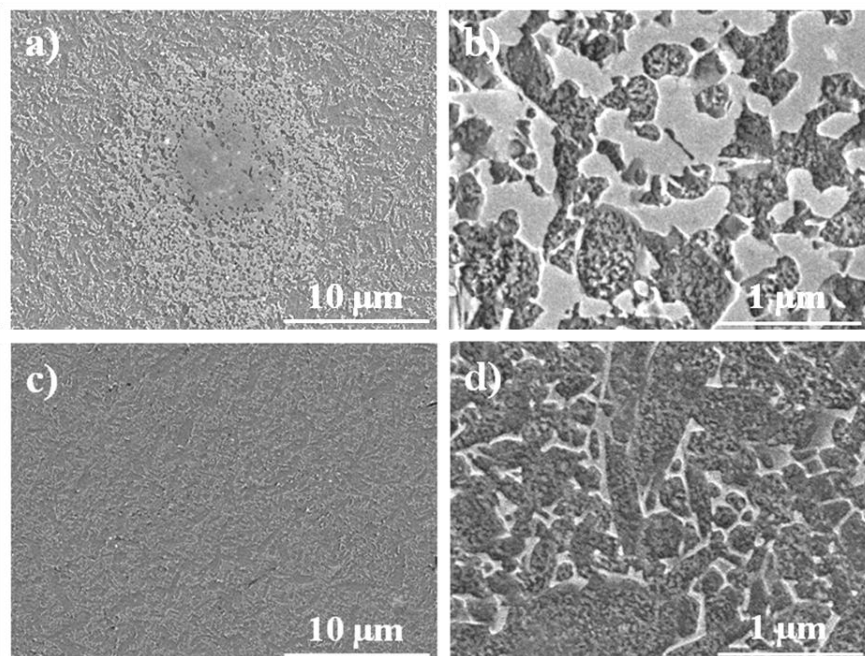


Figura 2.9. Micrografías de MEB de las superficies pulidas y atacadas con CF_4/O_2 de los materiales SN0,5A2Y sinterizados mediante HP a) y b) y SPS c) y d). Las fases claras corresponden a la fase vítrea intergranular.

2.3.2. Mecanismo de sinterización: electromojado

Al igual que la electromigración se considera el principal efecto entre partículas sólidas al emplear SPS, las fuerzas electromecánicas que actúan entre líquidos pueden tener un papel preponderante durante la sinterización en fase líquida al utilizar SPS. Estas fuerzas están asociadas a fenómenos interfaciales y, normalmente, se desarrollan cuando un líquido acuoso dieléctrico está en contacto con una película dieléctrica y al mismo tiempo se aplica un voltaje (AC o DC) al dispositivo a través de un electrodo (Figura 2.10, modelo EWOD). Estas fuerzas se manifiestan experimentalmente mediante una reducción del ángulo de contacto del líquido (θ) y la magnitud de su efecto depende del cuadrado del voltaje aplicado (V^2), de acuerdo con la siguiente expresión:⁴⁸

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + f \cdot V^2 \quad [1]$$

donde θ_0 corresponde al valor con voltaje cero y f depende del espesor de la capa superficial involucrado.

Considerando que el reagrupamiento de las partículas está gobernado por las fuerzas capilares que actúan en la fase líquida que se encuentra en las uniones entre granos, y que la velocidad de sinterización aumenta al disminuir el ángulo de contacto ($\frac{\Delta L}{l_0} \propto \cos \theta$), se puede asumir que durante la etapa inicial de LPS las fuerzas electromecánicas tienen una gran influencia en la velocidad de sinterización. Esto explicaría el aumento de la sinterabilidad observada en los materiales de Si_3N_4 durante el estadio inicial del proceso de SPS.

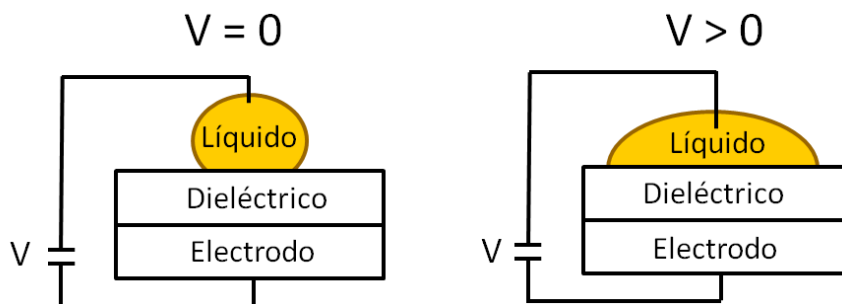


Figura 2.10. Dispositivo de electromojado sobre un dieléctrico, EWOD.

Asumiendo el modelo EWOD, en los materiales sinterizados mediante SPS el voltaje sería suministrado por el troquel de grafito que actúa como electrodo, los granos de Si₃N₄ formarían la capa dieléctrica y el líquido sería la fase líquida en borde de grano formada a alta temperatura. De esta forma, el voltaje aplicado durante la sinterización reduciría la energía interfacial sólido-líquido, disminuyendo el ángulo de contacto y aumentando las fuerzas capilares en los contactos entre las partículas.^{48,49} Sin embargo, la adaptación de este modelo a nuestro sistema presenta una importante limitación ya que habitualmente los voltajes requeridos para el electromojado macroscópico de materiales dieléctricos a temperatura ambiente deben de ser superiores a 100 V para que se produzca una variación substancial en el ángulo de mojado, mientras que los voltajes durante el proceso de SPS son del orden de 4-5 V. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a las elevadas temperaturas de sinterización (> 1500 °C), incluso un dieléctrico como el Si₃N₄ presentaría cierta conductividad eléctrica ya que los electrones por efecto del campo eléctrico pueden moverse a la banda de conducción con relativa facilidad. Así, la densidad de corriente (J) puede estimarse según la relación:⁵⁰

$$J \propto E \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot (\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{k_B \cdot T}\right) \quad [2]$$

donde E es el campo eléctrico aplicado, q es la carga elemental, ϕ_B es la barrera de voltaje que debe cruzar un electrón para moverse de un átomo a otro del cristal, ϵ es la permitividad dinámica, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

En ausencia de campo eléctrico se puede estimar la densidad de corriente a las temperaturas de sinterización (T) y ambiente (T_A), de forma que:

$$\frac{J_T}{J_{T_A}} \propto \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_B}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right) \quad [3]$$

Al introducir 5 eV como barrera de energía para el Si₃N₄,⁵¹ se obtiene que $\frac{J_T}{J_{T_A}} \approx 10^{70}$.

Como se observa, la densidad de corriente a la temperatura de sinterización es muy superior (~ 70 órdenes de magnitud) que la existente a temperatura ambiente. Esto

implica que el modelo que más se ajustaría a nuestro dispositivo no es el de electromojado del líquido sobre un dieléctrico sino sobre una capa conductora, el cual está gobernado por la siguiente ecuación:⁴⁹

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\varepsilon_l \cdot \varepsilon_0}{2 \cdot d_{EDL} \cdot \gamma_{lv}} \cdot V^2 \quad [4]$$

donde ε_l es la constante dieléctrica del líquido, ε_0 la permitividad en el vacío, γ_{lv} la energía superficial líquido/vapor por unidad de área y d_{EDL} el espesor de la doble capa eléctrica.

Mientras que en el modelo sobre un dieléctrico el espesor de la capa dieléctrica es del orden de varias micras, en el caso de conductores eléctricos el espesor de la doble capa eléctrica formada en el contacto superficial es de 1-10 nm. Por tanto, esto implica que el voltaje requerido para producir la misma reducción del ángulo de contacto en el modelo conductor es $\sqrt{d/d_{EDL}} = 10 \cdot 10^{-3/2}$ veces menor que en el mecanismo de electromojado clásico, con lo que voltajes tan bajos como 3 V, típicos del SPS, pueden producir una significativa reducción del ángulo de contacto si el substrato es un conductor eléctrico. Se puede concluir de esta forma que los voltajes medidos en los ensayos de SPS en los materiales de Si_3N_4 pueden provocar un aumento considerable en la mojabilidad de la fase líquida y un mayor reagrupamiento de las partículas, es decir, un aumento de la sinterabilidad del material.

Además del mecanismo de electromojado, durante la etapa de solución-precipitación puede también tener lugar el mecanismo de *engrosamiento dinámico*, tal y como Shen y col.³⁵ propusieron. De hecho, el estudio microestructural de los materiales de SN2A5Y sinterizados mediante SPS a distintas temperaturas muestra que el tamaño de grano medio y el cociente aparente a 1500 °C aumentan de 190 nm y 1,4, respectivamente, hasta valores de 570 nm y 2,4 a 1650 °C (Figura 2.11), dando lugar a una microestructura de tipo bimodal. Este crecimiento lleva asociado un descenso significativo del contenido en fase α , desde el 76 % (1500 °C) hasta el 6 % (1650 °C).

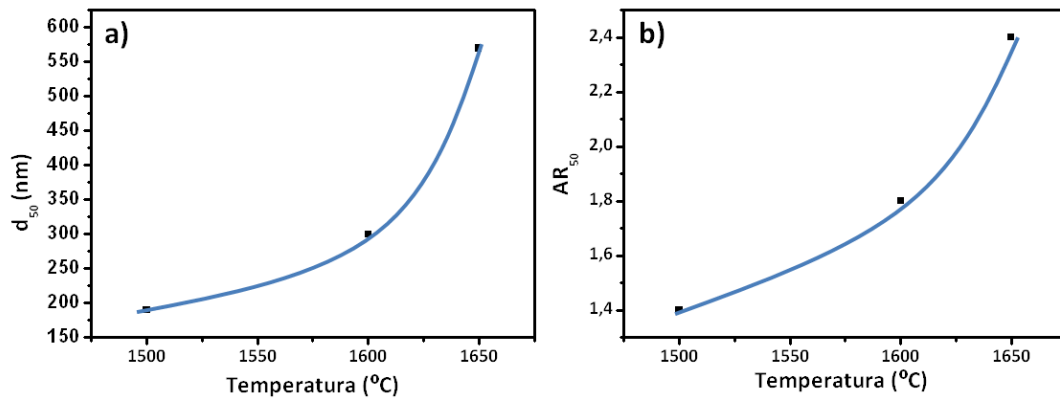


Figura 2.11. a) Tamaño medio de partícula (d_{50}) y b) cociente aparente medio (AR_{50}) de la composición SN2A5Y en función de la temperatura.

2.3.3. Mecanismos de sinterización en materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$

El comportamiento a la sinterización del material SN2A5Y varía considerablemente al introducir MWCNTs (Figura 2.12). Así, la temperatura del pico asociado al reagrupamiento de partículas disminuye de 1280 °C a 1220 °C introduciendo tan sólo 1,8 % en volumen de nanotubos. A medida que el contenido de MWCNTs aumenta, el valor de la temperatura correspondiente a esa etapa de sinterización aumenta, aunque sin sobrepasar el valor alcanzado en el material monolítico (Figura 2.12b). En cambio, la temperatura relativa al pico de la etapa de solución-precipitación se desplaza ~ 100 °C hacia valores más altos comparados con los del material monolítico. Cabe destacar que la relación de intensidades entre ambos picos ($I_{\text{sol-prec}}/I_{\text{reag}} = 2$) no varía con la introducción de MWCNTs, lo que indica de nuevo que la etapa de reagrupamiento de partículas está favorecida por el campo eléctrico. Sin embargo, a tenor de los resultados parece que el mecanismo de electromojado es más efectivo en presencia de nanotubos. Como se desarrollará más adelante en el capítulo correspondiente a las propiedades eléctricas de los materiales compuestos (Capítulo 3), la adición de MWCNTs aumenta considerablemente la conductividad eléctrica del Si_3N_4 . Los nanotubos, que se encuentran rodeando los granos de Si_3N_4 , podrían actuar como electrodos locales potenciando el mecanismo de electromojado anteriormente descrito. Esto explicaría el descenso observado de la temperatura asociado al reagrupamiento de las partículas al introducir los nanotubos.

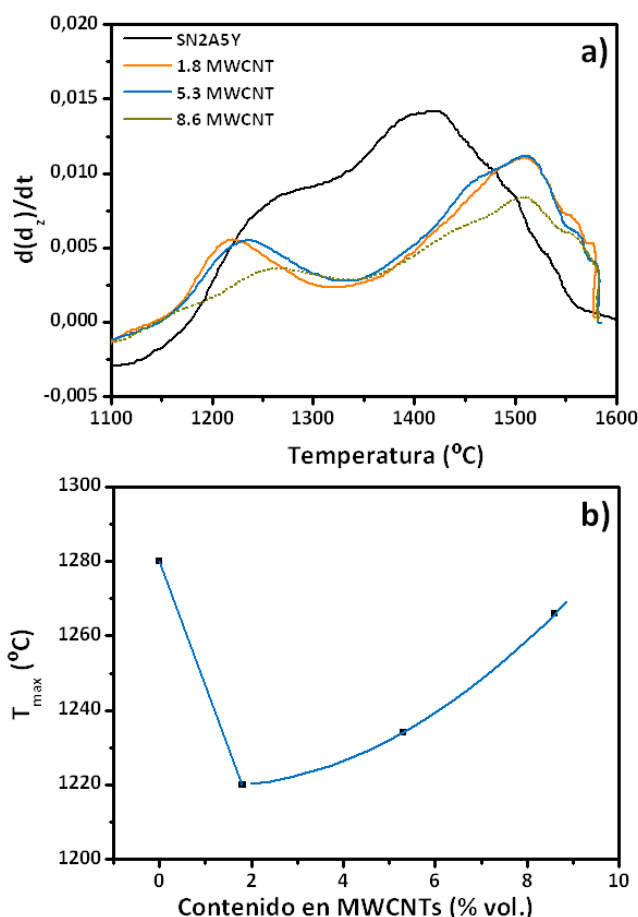


Figura 2.12. a) Velocidad de contracción ($d(d_z)/dt$) frente a la temperatura de los materiales compuestos y b) T_{max} en función del contenido en MWCNTs.

El aumento de T_{max} con el contenido de MWCNTs y el desplazamiento del pico asociado a la etapa de solución-precipitación hacia temperaturas más altas se pueden explicar por el desarrollo de tensiones de tracción en el material compuesto, como consecuencia de la formación de una red interconectada de nanotubos que retardan la densificación, de forma similar a lo que sucede en materiales compuestos que contienen partículas no sinterizables con una elevada relación de aspecto.^{52,53} Este retardo en el proceso final de sinterización provoca el refinamiento de la matriz. Así, comparando materiales con un contenido de fase α similar (~40 %), la incorporación de MWCNTs reduce d_{50} y AR_{50} de la matriz de Si_3N_4 desde 297 a 233 nm (22 %) y desde 1,79 a 1,56 (13 %) para los materiales monolíticos y compuestos con un 8,6 % vol. de MWCNTs, respectivamente (Figura 2.13).

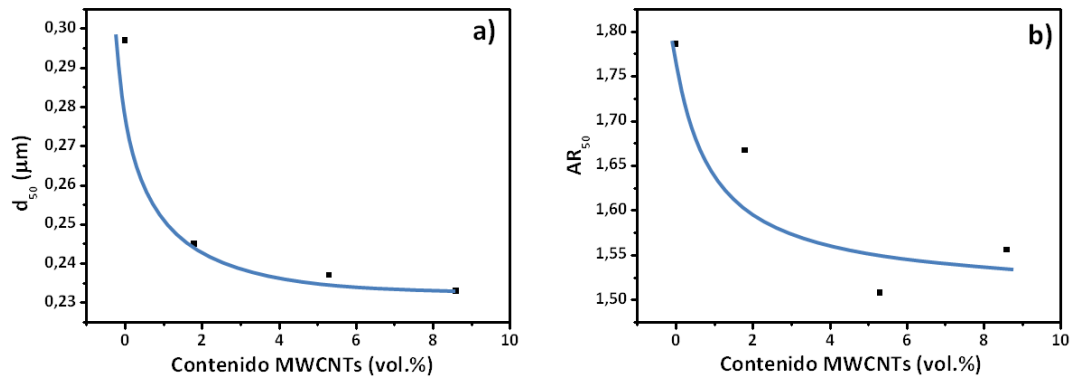


Figura 2.13. a) Tamaño medio de partícula (d_{50}) y b) cociente aparente medio (AR_{50}), de la matriz de Si_3N_4 en función del contenido en MWCNTs.

2.3.4. Microestructura de los materiales monolítico y compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$

La Figura 2.14 muestra la superficie de fractura de los materiales compuestos para distintos contenidos de MWCNTs sin funcionalizar. Todos los materiales presentan una excelente dispersión de los MWCNTs en el seno de la matriz, incluso el material compuesto con el máximo contenido de nanotubos (8,6 % en vol.). Además, todos ellos alcanzan densidades iguales o superiores al 98,5 % del valor teórico.

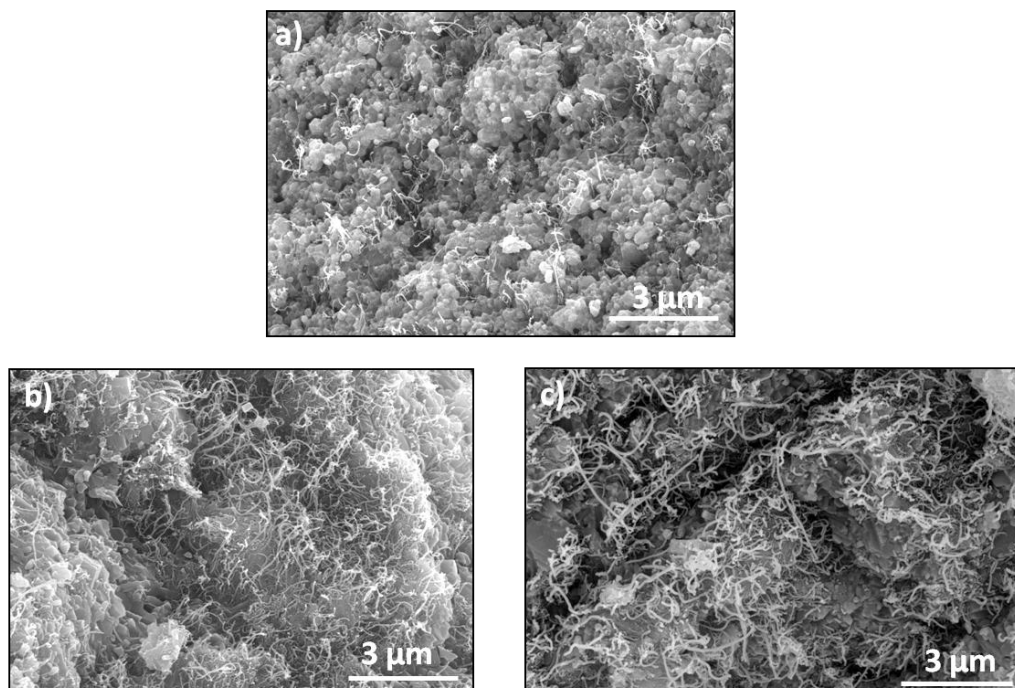


Figura 2.14. Micrografías de MEB de las superficies de fractura de los materiales de Si_3N_4 conteniendo a) 1,8 % vol., b) 5,3 % vol. y c) 8,6 % vol. de MWCNTs.

La espectroscopia de micro-Raman confirma que los nanotubos no se han degradado tras el proceso térmico de sinterización, con valores de I_D/I_G (Tabla 2.3) similares a los obtenidos en los nanotubos de partida ($\sim 0,80$). De esta forma, se comprueba que las condiciones de ensayo seleccionados en el SPS evitan la degradación de los nanotubos.

Tabla 2.3. Densidad (d), densidad relativa (d_{rel}), contenido en fase α , tamaño medio de partícula (d_{50}), cociente aparente medio (AR_{50}) de la matriz y relación de áreas de los picos D y G (I_D/I_G) de los materiales compuestos Si_3N_4 /MWCNTs.

Muestra	d (g/cm ³)	d_{rel} (%)	% α	d_{50} (nm)	AR_{50}	I_D/I_G
MWCNTs	1,8	-	-	-	-	0,78
Si_3N_4	3,23	99,9	40	297	1,79	-
Si_3N_4 /1,8% MWCNTs	3,19	99,7	41	245	1,67	0,80
Si_3N_4 /5,3% MWCNTs	3,15	99,1	48	237	1,51	0,86
Si_3N_4 /5,3% MWCNT-OX	3,16	99,5	56	220	1,48	0,87
Si_3N_4 /5,3% MWCNT-BN	3,06	98,5	65	220	1,64	0,83
Si_3N_4 /5,3% MWCNT-SiO ₂	3,17	99,3	44	251	1,67	0,75
Si_3N_4 /8,6% MWCNTs	2,99	98,5	43	233	1,56	0,78

En las superficies de fractura de los materiales que contienen MWCNTs funcionalizados (Figura 2.15), se puede apreciar una buena dispersión de los MWCNT-OX (Figura 2.15b). Sin embargo, cuando los nanotubos están recubiertos (MWCNT-BN y MWCNT-SiO₂) aparecen numerosos aglomerados de nanotubos (Figura 2.15c y d). Esto es debido a que los recubrimientos tanto de BN como de SiO₂ modifican la estabilidad de las dispersiones. Por tanto, fue necesario recurrir al empleo de agentes dispersantes para desenmarañar los MWCNTs. Así, los MWCNTs recubiertos fueron tratados en agua añadiendo dodecibencenosulfonato sódico (SDBS) con una relación de concentración MWCNTs/SDBS de 0,25 y empleando un baño de ultrasonidos durante 3,5 horas. A continuación, la suspensión se congeló introduciéndola en un baño de nitrógeno líquido y el sólido resultante fue liofilizado para eliminar el agua. Posteriormente, los MWCNTs

fueron dispersados siguiendo el procedimiento habitual para el resto de MWCNTs. Con este nuevo procedimiento los MWCNTs recubiertos presentaron una mejor dispersión en el seno de la matriz (Figura 2.15e y f) y permitieron alcanzar mayores densidades, aumentando desde 96,2 a 98,5 % d_{rel} en los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT-BN}$ y desde 97,5 al 99,3 % d_{rel} para los materiales conteniendo MWCNT- SiO_2 .

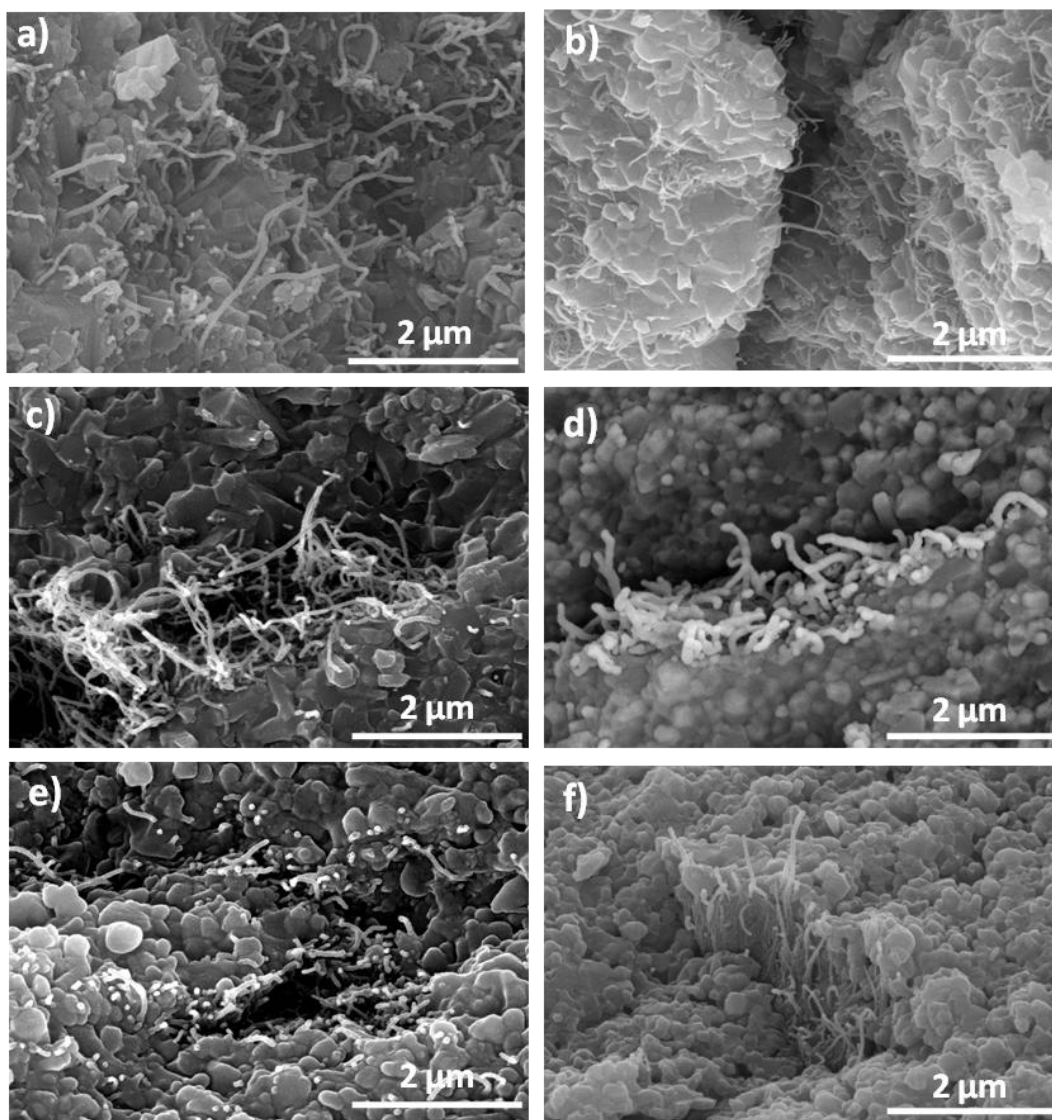


Figura 2.15. Micrografías de MEB de las superficies de fractura de los materiales de Si_3N_4 conteniendo 5,3 % vol. de a) MWCNT-AR, b) MWCNT-OX, c) MWCNT-BN, d) MWCNT- SiO_2 , y tras el nuevo proceso empleando dispersante orgánico e) MWCNT-BN y f) MWCNT- SiO_2 .

Como se comprobó mediante DRX, las fases α y β son las únicas presentes (Figura 2.16). Además, todos los materiales presentaron un grado de transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ similar, con un contenido de fase α final del 40-50 % (Tabla 2.3), aunque los nanotubos funcionalizados limitan algo más el grado de transformación (56-65 % α) salvo aquellos conteniendo MWCNT-SiO₂. En este caso, el recubrimiento de SiO₂ puede formar parte de la fase líquida y favorecer ligeramente la etapa de solución-precipitación. (43 % α).

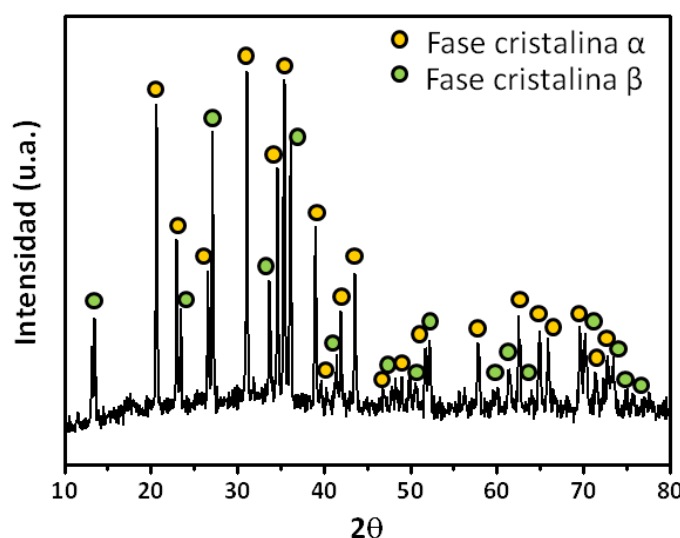


Figura 2.16. Difractograma de rayos-X del material compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$.

En cuanto al tamaño y forma de los granos de Si_3N_4 , éstos sufren un refinamiento al introducir CNTs en la matriz como se explicó anteriormente. El tipo de funcionalización de nanotubos no produce grandes diferencias en los parámetros morfológicos de la matriz (Tabla 2.3).

Un aspecto importante en el desarrollo de materiales compuestos conteniendo MWCNTs es la unión entre los nanotubos y la matriz. Las superficies de fractura a mayores magnificaciones (Figura 2.17) de los materiales compuestos para los distintos tipos de funcionalización muestran, aparentemente, un mejor anclaje mecánico a la matriz por parte de los nanotubos funcionalizados, observándose con frecuencia puentes de nanotubos (Figura 2.17b y c) y MWCNTs saliendo de los granos de Si_3N_4 (Figura 2.17d).

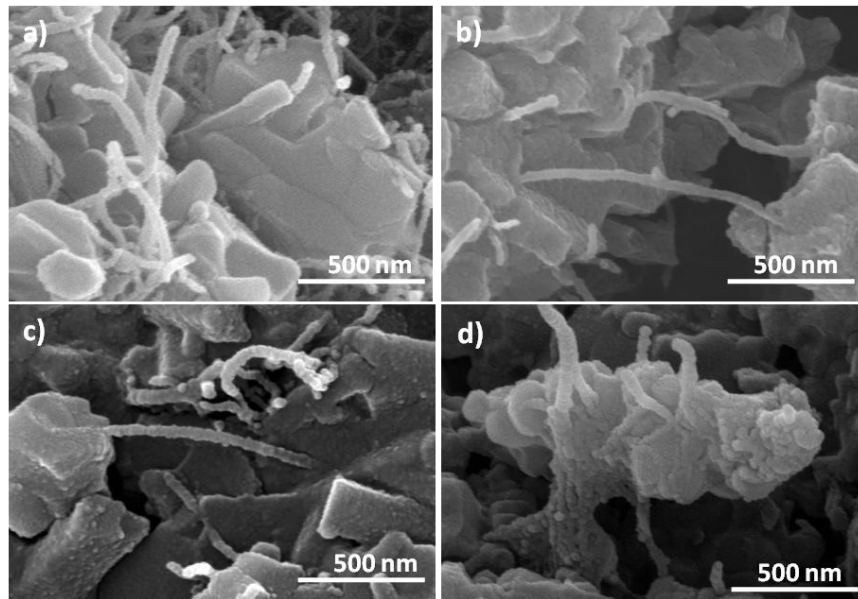


Figura 2.17. Micrografías de MEB de las superficies de fractura de los materiales de Si_3N_4 conteniendo a) MWCNT-AR, b) MWCNT-OX, c) MWCNT-BN y d) MWCNT- SiO_2 .

Por último, la caracterización mediante MET (Figura 2.18) muestra que los nanotubos se localizan en los bordes de grano y aparecen con frecuencia doblados y retorcidos.

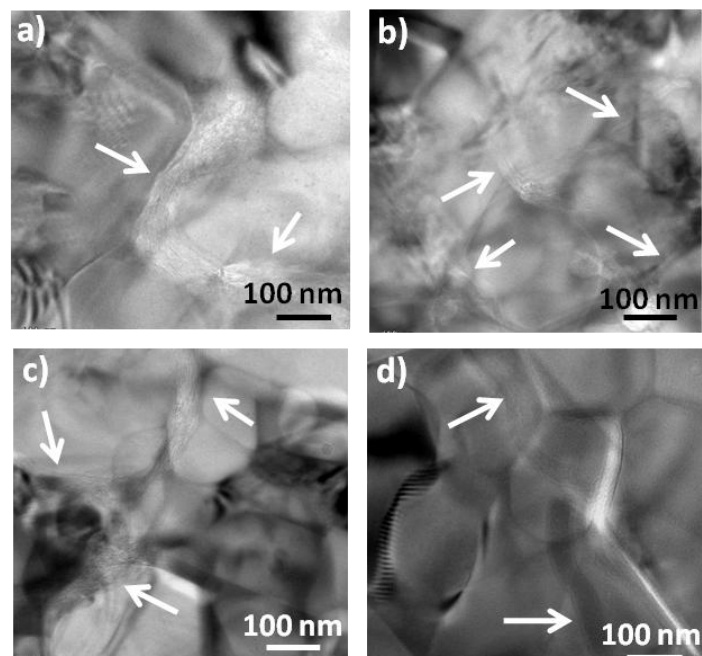


Figura 2.18. Micrografías de TEM de los materiales de Si_3N_4 conteniendo 5,3 vol. % de a) MWCNT-AR, b) MWCNT-OX, c) MWCNT-BN y d) MWCNT- SiO_2 . Las flechas indican los MWCNTs.

2.4. Conclusiones

- i) Se ha desarrollado un proceso para la obtención de mezclas homogéneas compuestas por polvos cerámicos de Si_3N_4 y nanotubos, tanto originales como funcionalizados.
- ii) La sinterabilidad de los materiales basados en Si_3N_4 aumenta considerablemente con el empleo de la técnica de SPS frente a otras técnicas de sinterización convencional.
- iii) La aplicación de un campo eléctrico potencia la etapa de reagrupamiento de las partículas a través del mecanismo de electromojado que aumenta la mojabilidad de la fase líquida en borde de grano.
- iv) La incorporación de CNTs, conductores eléctricos, favorece el mecanismo de electromojado dando lugar a un descenso en la temperatura de la etapa de reagrupamiento de las partículas comparado con el material monolítico.
- v) La técnica de SPS permite obtener materiales densos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ con contenidos hasta el 8,6 % vol. con una excelente dispersión de los nanotubos en el seno de la matriz y sin que se degraden por efecto de las altas temperaturas de sinterización.
- vi) La incorporación de CNTs produce un refinamiento de la matriz cerámica ya que retardan la densificación al formar una red interconectada de nanotubos.
- vii) Los materiales compuestos presentan un mejor anclaje mecánico nanotubo-matriz si los MWCNTs son previamente funcionalizados.

2.5. Referencias

1. J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara, *"Electrically conductive CNT dispersed silicon nitride ceramics,"* J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005), 2889.
2. C. Balazsi, F. Wéber, Z. Kövér, Z. Shen, Z. Kónya, Z. Kasztovszky, Z. Vértesy, L. P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató, *"Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements,"* Curre. Appl. Phys., 6 (2006), 124.

3. S. Pasupuleti, R. Peddetti, S. Santhanam, K. Jen, Z. N. Wing, M. Hecht, J. P. Halloran, *"Toughening behavior in a carbon nanotubes reinforced silicon nitride composite,"* Mater. Sci. Eng. A., 491 (2008), 224.
4. S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, *"Strengthening and toughening of carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process,"* Scripta Mater. 53 (2005), 793.
5. S. W. Kim, W. S. Chung, K. Sohn, C. Son, S. Lee, *"Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes,"* Mater. Sci. Eng. A., 517 (2009), 293.
6. S. Bi, G. Hou, X. Su, Y. Zhang, F. Guo, *"Mechanical properties and oxidation resistance of α -alumina/multi-walled carbon nanotubes composite ceramics,"* Mater. Sci. Eng. A., 528 (2011), 1596.
7. J. Wang, H. Kou, X. Liu, Y. Pan, J. Guo, *"Reinforcement of mullita matrix with multi-walled carbon nanotubes,"* Ceram. Int. 33 (2007), 719.
8. J. W. Ning, J. J. Zhang, Y. B. Pan, J. K. Guo, *"Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotubes,"* J. Mater. Sci. Eng. A., 357 (2003), 392.
9. J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, *"Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes,"* J. Mater. Sci., 44 (2009), 1934.
10. J. Sun, L. Gao, W. Li, *"Colloidal processing of carbon nanotubes/alumina composites,"* Chem. Mater, 14 (2002), 5169.
11. R. Poyatos, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, H. Tanaka, T. Nishimura, *"Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics,"* Nanotech., 17 (2006), 1770.
12. M. Estili, A. Kawasaki, *"An approach to mass producing individually alumina decorated multi walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions,"* Scrip. Mater., 58 (2008), 906.
13. C. Arvantelis, D.D. Jayaseelan, J. Cho, A. R. Boccaccini, *"Carbon nanotubes-SiO₂ composites by colloidal processing,"* Adv. Appl. Ceram., 107 (2008), 155.
14. J. W. Ning, J. J. Zhang, Y. B. Pan, J. K. Guo, *"Surfactant assisted processing of carbon nanotubes-reinforced SiO₂ matrix composites,"* Ceram. Int., 30 (2004), 63.

15. S. Q. Guo, R. Sivakumar, Y. Kagawa, *"Multiwall carbon nanotubes-SiO₂ nanocomposites: Sintering, elastic properties, and fracture toughness,"* Adv. Eng. Mater., 9 (2007), 84.
16. B. Kim, H. Park, W. M. Sigmund, *"Rheological behavior of multiwall carbon nanotubes with polyelectrolyte dispersants,"* Coll. Surf. A. Physicochem. Asp., 256 (2005), 123.
17. M. K. M. Hruschka, W. Si, S. Tosatti, T. J. Graule, L. J. Gauckler, *"Processing of β silicon nitride from water based α silicon nitride, alumina, and yttria powder suspensions,"* J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), 2039.
18. A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *"Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part I: Influence on the Fe content on the synthesis of powders,"* J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998), 1995.
19. C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, *"Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: Influence on the Fe content on the synthesis of powders,"* J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998), 2005.
20. A. Datye, K. Wu, G. Gomes, V. Monroy, H. Lin, J. Vleugels, K. Vanmeensel, *"Synthesis microstructure and mechanical properties Yttria Stabilized Zirconia – Multi walled carbon nanotubes nanocomposite by direct in-situ growth of MWCNTs on Zirconia particles,"* Comp. Sci. Technol., 70 (2010), 2086.
21. R. L. Coble, J. E. Burke, *"Sintering in ceramics"* Prog. Ceram. Sci., 3 (1963), 197.
22. R. M. German, *"Fundamentals of sintering,"* Engineering Materials Handbook. ASM International (E.E.U.U.), 1991.
23. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *"Introduction to ceramics,"* 2^a edición. John Wiley and Sons (New York, E.E.U.U.), 1976.
24. G. Petzow, M. Herrmann, *"Silicon nitride ceramics,"* Struc. And Bonding, 102 (2002), 50.
25. G. G. Deeley, J. M. Herbert, N. C. Moore, *"Dense silicon nitride,"* Powder Metall., 8 (1961), 145.
26. F. L. Riley, *"Silicon Nitride and Related Materials,"* J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000), 245.
27. K. Inoue, US Patent, No. 3 241 956 (1966).

28. K. Inoue, US Patent, No. 3 250 892 (1966).
29. R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *"Consolidation/Synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering,"* Mater. Sci. Eng. R, 63 (2009), 127.
30. Z. A. Munir, D. V. Quach, *"Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process,"* J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 1.
31. J. R. Groza, M. Garcia, J. A. Schneider, *"Surface effect in field assisted sintering,"* J. Mater. Res., 16 (2001), 286.
32. D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *"The absence of plasma in spark plasma sintering,"* J. Appl. Phys., 104 (2008), 33305.
33. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *"The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,"* J. Mater. Sci., 41 (2006), 763.
34. U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir, *"Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions,"* Mater. Sci. Eng. A., 394 (2005), 139.
35. J. Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng, M. Nygren, *"Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening,"* Nature, 417 (2002), 266.
36. T. Nishimura, M. Mimoto, H. Hirotsuru, M. Kawahara, *"Fabrication of silicon nitride nanoceramics by spark plasma sintering,"* J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995), 1046.
37. M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M. I. Osendi, *"Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride-based materials,"* J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010), 2937.
38. S. Wada, M. Sukanuma, Y. Kitagawa, N. Murayama, *"Comparison between pulse electric current sintering and hot pressing of silicon nitride ceramics,"* J. Ceram. Soc. Jap., 107 (1999), 887.
39. J. A. Schneider, A. K. Mukherjee, K. Yamazaki, K. Shoda, *"Mechanisms of plasma assisted sintering in the Si₃N₄ ceramic system,"* Mater. Lett., 25 (1995), 101.

40. Z. Shen, M. Nygren, *"Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering,"* J. Mater. Chem., 11 (2001), 204.
41. H. Kawaoka, T. Kusunose, Y. H. Choa, T. Sekino, K. Niihara, *"Precise property control in silicon nitride ceramics by α/β phase ratio control,"* J. Ceram. Proces. Res., 2 (2001), 51.
42. Cs. Balazsi, Z. Kónya, F. Wéber, L. P. Biró, P. Arató, *"Preparation and characterization of carbon nanotubes reinforced silicon nitride composites,"* Mater. Sci. Eng. C, 23 (2003), 1133.
43. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. E. Garay, A. K. Mukherjee, *"Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes,"* Appl. Phys. Lett. 83 (2003), 1443.
44. Cs. Balazsi, Z. Shen, Z. Kónya, Z. Kasztovszky, F. Wéber, Z. Vértesy, L. P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató, *"Processing of carbon nanotubes reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering,"* Comp. Sci. Technol., 65 (2005), 727.
45. E. L. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Iara, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Di Prima, Z. Munir, J. Garay, E. V. Barrera, *"Engineered nanostructures for multifunctional Single-Walled Carbon nanotube reinforced silicon nitride nanocomposites,"* J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008), 3129.
46. P. Gazzara, D. R. Messier, *"Determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis,"* Am. Ceram. Soc. Bull., 56 (1977), 777.
47. H. Lemercier, T. Rouxel, D. Fargeot, J. L. Besson, B. Piriou, *"Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties – elasticity and viscosity,"* J. Non-Cryst. Solids, 201 (1996), 128.
48. F. Mugele, J. C. Baret, *"Electrowetting: from basics to applications,"* J. Phys. Condes. Matter. 17 (2005), 705.
49. T. B. Jones, K. L. Wang, D. J. Yao, *"Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquid: electrowetting and dielectrophoresis,"* Langmuir, 20 (2004), 2813.
50. S. M. Sze, K. K. Ng, *"Physics of semiconductor devices"* 3 edición. John Wiley and Sons (E.E.U.U.), 2007.

51. Y. N. Xu, W. Y. Ching, *"Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide,"* Phys. Rev. B, 51 (1995), 17379.
52. O. Sudre, F. F. Lange, *"Effect of inclusions on densification: I, Microstructural development in a Al₂O₃ matrix containing a high volume fraction of ZrO₂ inclusions,"* J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 519.
53. M. Belmonte, J. S. Moya, P. Miranzo, *"Bimodal sintering of Al₂O₃/Al₂O₃ platelet Ceramic composites,"* J. Am. Ceram. Soc, 78 (1995), 1661.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

3.1. Introducción

El Si_3N_4 es un material cerámico altamente dieléctrico, aunque dotarlo de conducción eléctrica puede ser sumamente interesante en un gran número de campos como en la industria aeroespacial, del transporte, la energía y las comunicaciones.^{1,2} Además, podría ser la solución al problema de la adhesión superficial de pequeñas partículas o polvo debido a la acumulación de energía estática cuando el Si_3N_4 es empleado como rodamiento.

Kawaoka y col.³ obtuvieron materiales de Si_3N_4 eléctricamente conductores a través de la formación de una fase vítrea conductora en borde de grano mediante la incorporación de iones sodio. No obstante, la adición de iones alcalinos degrada las propiedades mecánicas del Si_3N_4 ,⁴ por lo que esta opción debe ser descartada si el componente está sometido a elevadas sollicitaciones mecánicas. Otro método para la obtención de materiales conductores basados en Si_3N_4 es la adición de partículas de TiN ^{5,6} o MoSi_2 ⁷, aunque el elevado contenido requerido ($\sim 30\text{-}40\%$ vol.) modifica también las propiedades finales del material compuesto.^{8,9} Estas elevadas cantidades de segundas fases conductoras son necesarias para que éstas percolen y se creen caminos preferenciales de conducción eléctrica. El límite de percolación, I_p , dependerá de la relación de aspecto de las partículas conductoras, disminuyendo a medida que éstas sean más elongadas.

Uno de los motivos por los que los nanotubos de carbono han despertado tanto interés en la comunidad científica se debe a sus excelentes propiedades eléctricas, con valores de conductividad eléctrica (σ_e) $\sim 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.¹⁰ Los CNTs son considerados conductores eléctricos 1D, lo que les permitirá ser empleados en numerosos campos como el de la microelectrónica. Los CNTs pueden ser conductores metálicos o semiconductores dependiendo de varios factores como son la geometría (número de capas, quiralidad, diámetro, defectos, etc.) o el grado de cristalinidad de la estructura tubular.^{11,12} Estas propiedades eléctricas, sumada a su elevada relación de aspecto (> 100), convierte a los CNTs en unos candidatos excepcionales para aumentar la conductividad eléctrica de materiales aislantes.

En el año 2000 se publicó el primer trabajo¹³ en el que se estudiaron las propiedades eléctricas de materiales de Al_2O_3 , MgO y MgAl_2O_3 conteniendo CNTs crecidos sobre partículas de Fe y/o Co. Los materiales compuestos cerámico-metal-CNTs presentaron conductividades eléctricas en el rango de $0,2\text{-}4,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores que descendían rápidamente con la degradación de los nanotubos al aumentar las temperaturas de sinterización.

El incremento en la conductividad eléctrica es la tendencia común observada en los materiales cerámicos/CNTs una vez se alcanza la percolación de los nanotubos en el seno de la matriz,¹³⁻²⁰ la cual se sitúa entre 0,64 y 3,00 % en vol.¹⁷⁻²⁰ Los valores de conductividad con contenidos por encima de I_p parecen depender fuertemente del tipo de CNTs utilizados y de su pureza, así como del procesamiento empleado. En materiales compuestos de Al_2O_3 conteniendo SWCNTs se han obtenido valores de $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,¹⁵ mientras que con MWCNTs los valores alcanzados son 2 órdenes de magnitud inferior.^{14,16-19} Respecto a los materiales de Si_3N_4 /CNTs, Tatami y col.¹⁴ obtuvieron $2,8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ para contenidos del 1,8 % en peso de MWCNTs. Balazsi y col.¹⁶ alcanzaron un valor de conductividad eléctrica $\sim 10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ al introducir un 5 % en peso de MWCNTs. Por último, Corral y col.²¹ consiguieron valores de hasta $92 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, en este caso utilizando un 6 % vol. de SWCNTs. Hasta la fecha no se han dado valores de I_p para este tipo de materiales compuestos.

Se han propuesto los siguientes objetivos:

- i) Estudio de las propiedades eléctricas de los materiales de Si_3N_4 en función del contenido de MWCNTs y su efecto con la temperatura.
- ii) Análisis de la conductividad eléctrica a escala nanométrica y su relación con la microestructura de los materiales compuestos.

3.2. Procedimiento experimental

La caracterización de las propiedades eléctricas fue llevada a cabo en los materiales compuestos de Si_3N_4 conteniendo entre 0,9 y 8,6 % vol. de MWCNTs así como en el material monolítico de referencia.

La caracterización eléctrica a escala macroscópica se realizó mediante el método de dos o cuatro puntas dependiendo de la conductividad eléctrica inicial del material. La resistividad en dc fue calculada a partir de las curvas de densidad de corriente frente al campo eléctrico (Keithley Sourcemeter 2410). La conductividad eléctrica fue medida en función de la temperatura, entre 50 y 300 °C, registrando su valor cada 50 °C. Se emplearon velocidades de calentamiento de 2 °C·min⁻¹. Al menos se han realizado tres medidas para cada condición experimental con una desviación estándar del 5 %.

Por otro lado, la caracterización de las propiedades eléctricas a escala nanométrica se llevó a cabo utilizando un microscopio de fuerzas atómicas (MFA) bajo condiciones de baja humedad (2 %, obtenida en atmósfera de N_2) y empleando un software de Nanotec.²² Para las medidas topográficas y de conductividad eléctrica se utilizaron tanto puntas comerciales de silicio recubiertas con Cr/Pt como puntas de diamante dopadas con Boro con constantes de fuerza de 0,2 y 3,0 N·m⁻¹. La punta conductora se colocó directamente sobre la superficie de la muestra y se midió la corriente entre ésta y la punta, donde se aplica el voltaje. La respuesta conductora de la superficie de la muestra fue obtenida según la siguiente metodología:²³ i) adquisición simultánea de las imágenes topográficas y de corriente para un voltaje determinado, ii) registro de las curvas de intensidad de corriente-voltaje (I-V) de la superficie seleccionada donde se analizaron al menos 5 regiones diferentes para cada muestra y dentro de ellas otras tantas medidas. Alrededor de 30-40 curvas I-V fueron registradas.

3.3. Resultados

3.3.1. Respuesta eléctrica de los materiales compuestos a escala macroscópica

La Figura 3.1 muestra la conductividad eléctrica de los materiales compuestos a temperatura ambiente en función del contenido de MWCNTs. El valor de σ_e para el material monolítico de Si_3N_4 es de $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, que corresponde al límite de detección del equipo de medida, por lo que su valor real debe de ser incluso inferior. Al introducir un 0,9 % vol. de MWCNTs en la matriz de Si_3N_4 se obtiene un incremento en σ_e superior a 10 órdenes de magnitud, alcanzando un valor de $4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Esto indica que el límite de percolación es inferior a este contenido de MWCNTs, valor que se sitúa en el rango habitual ($I_p = 0,64 - 0,80$ % vol.) en materiales cerámicos compuestos conteniendo CNTs.¹⁸⁻²⁰ Además, la formación de una red continua e interconectada de nanotubos con un bajo contenido de éstos confirma su buena dispersión en el seno de la matriz de Si_3N_4 . Al aumentar el contenido en MWCNTs hasta 1,8 y 5,3 % en volumen se obtienen valores de σ_e de 0,3 y $14 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente, alcanzando un valor máximo de saturación de $17 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ en el material compuesto conteniendo 8,6 % vol. de MWCNTs.

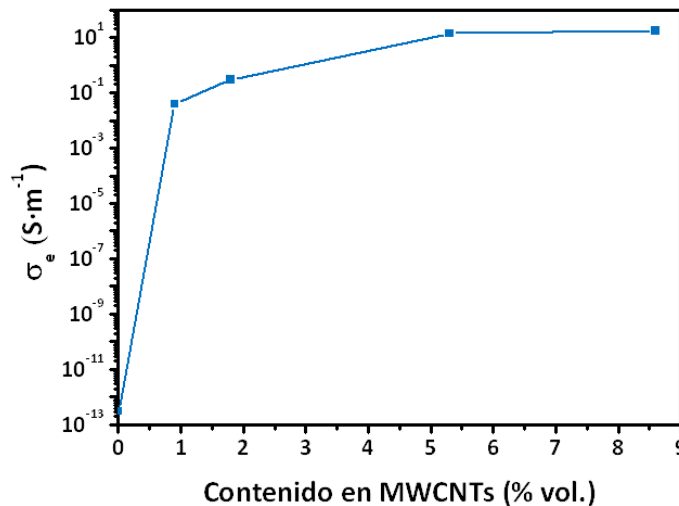


Figura 3.1. Conductividad eléctrica (σ_e) en función del contenido en MWCNTs a temperatura ambiente.

La conducción eléctrica de este tipo de materiales compuestos está asociada al transporte por efecto túnel entre las barreras de potencial existentes de los contactos nanotubo-nanotubo, por lo que son estas barreras aislantes las que determinan los mecanismos de conducción.^{19,20,24} La resistividad al paso de corriente por efecto túnel entre los nanotubos aumenta con el incremento de la constante dieléctrica de la matriz aislante, aunque debido a las pequeñas diferencias en las constantes dieléctricas de las matrices cerámicas el valor de percolación es prácticamente el mismo para todas.²⁵

Con el fin de conocer más en detalle los mecanismos que tienen lugar en la conducción de estos materiales se estudió su respuesta eléctrica en función de la temperatura para los valores extremos de contenido de MWCNTs (0,9 y 8,6 % vol., Figura 3.2).

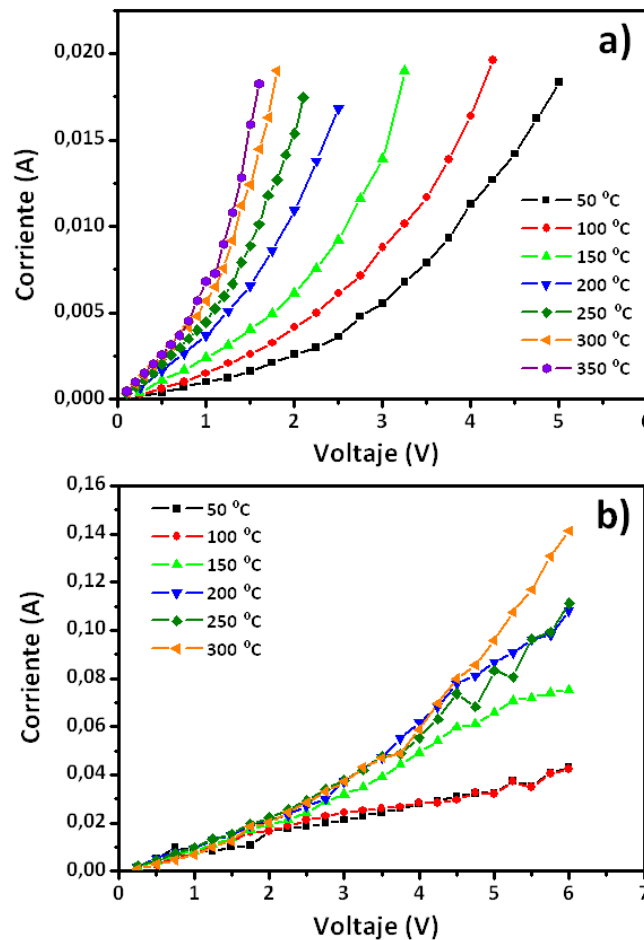


Figura 3.2. Medidas de intensidad de corriente-voltaje (I - V) en función de la temperatura de los materiales compuestos conteniendo a) 0,9 y b) 8,6 % vol. de MWCNTs.

Las curvas I-V para el material compuesto con el menor contenido de nanotubos no son lineales en el rango de temperaturas analizado y además σ_e aumenta con la temperatura (Figura 3.2a), lo cual es característico de un comportamiento semiconductor de tipo NTC (siglas en inglés de *negative temperature coefficient*). El origen de la respuesta no óhmica es debida a la existencia de barreras de potencial que controlan el transporte de carga y pueden ser debidas a los contactos nanotubo-nanotubo y/o a regiones donde los nanotubos presentan una alta concentración de defectos atómicos. La microestructura de estos materiales compuestos puede ser descrita por el modelo de "brick layer",²⁶ formado por una red conductora de MWCNTs situados en los borde de grano rodeando la matriz de Si_3N_4 mucho menos conductora. Por otro lado, el material compuesto con un alto contenido en MWCNTs, 8,6 % vol. (Figura 3.2b), presenta una respuesta I-V lineal hasta 150 °C, cambiando a una respuesta no lineal para temperaturas mayores. Es importante destacar que hasta 100 °C el mecanismo de conducción es de tipo metálico, como confirma el pequeño coeficiente de temperatura positivo (PTC, siglas en inglés de *positive temperature coefficient*). Además, se produce un pequeño incremento en la resistividad a 250 °C, en concordancia con un mecanismo de conducción de tipo metálico.

Estos resultados nos indican que el transporte eléctrico en este tipo de materiales compuestos es mixto entre conducción metálica y semiconducción y que el peso de cada uno de ellos depende tanto de la temperatura como del contenido en nanotubos. Esta respuesta eléctrica donde se combinan ambos mecanismos de transporte ha sido anteriormente descrita para nanotubos aislados²⁷ y buckypapers²⁸. El cambio en la respuesta eléctrica observada para el material con el mayor contenido de MWCNTs puede tener su origen en las barreras de potencial. Al incrementar el contenido en nanotubos decrece la distancia entre ellos, mejora la conexión de la red conductora de nanotubos, reduce el espesor de la lámina aislante y favorece el transporte por efecto túnel. De esta forma, la conductividad eléctrica a bajos contenidos de MWCNTs está dominada por las resistencias de contacto de las películas aislantes, mientras que los defectos intrínsecos de los nanotubos empiezan a ser dominantes para altos contenidos

de MWCNTs. De este modo, los cambios observados con la temperatura vienen determinados por las propiedades electrónicas intrínsecas de los MWCNTs.

3.3.2. Respuesta eléctrica de los materiales compuestos a escala nanométrica

Con el fin de tener más evidencias experimentales sobre los mecanismos de conducción en los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs se estudió su respuesta eléctrica a escala nanométrica mediante MFA. La Figura 3.3 muestra las imágenes topográficas y los mapas de corriente I-V a $V_{\text{punta}} = 1 \text{ V}$ de los materiales compuestos con contenidos del 0,9 % vol. de MWCNTs (Figura 3.3a y b), próximo al límite de percolación, y del 8,6 % vol. (Figura 3.3c y d), el cual presenta valores máximos de conducción.

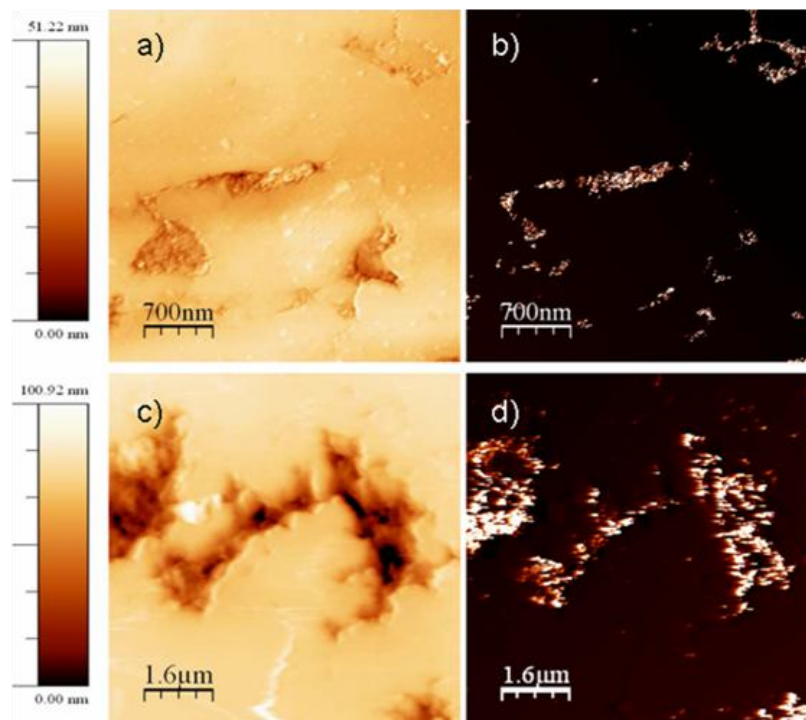


Figura 3.3. Imágenes topográficas (a, c) y de I-V a 1 V (b, d) obtenidas por MFA para los materiales de Si_3N_4 que contienen 0,9 % vol. (a, b) y 5,3 % vol. (c, d) de MWCNTs.

Se observa que las superficies de los granos son extremadamente lisas debido al pulido previo que se realizó, mientras que los bordes de grano aparecen topográficamente como cavidades. Las partes lisas no presentan paso de corriente debido

al carácter no conductor de los granos de Si_3N_4 . Sin embargo, la conducción eléctrica en ambos materiales tiene lugar en las zonas que presentan cavidades en el borde de grano que es exactamente donde se sitúan los MWCNTs. Considerando que la punta del MFA actúa como electrodo y que el contacto eléctrico se establece con la abrazadera metálica que sujeta la muestra en su extremo, la medida de corriente eléctrica implica que debe existir un camino de conducción que viene dado a través de la red interconectada de MWCNTs, y que se extiende al menos varios milímetros (distancia entre la punta y la abrazadera).

La Figura 3.4 muestra en el material con 1,8 % vol. MWCNTs que la corriente transcurre a través de contornos circulares de unos 50-100 nm (Figura 3.4a) los cuales corresponden con las dimensiones de los nanotubos. Además, la curva I-V presenta una relación lineal, indicando un mecanismo de conducción metálica (Figura 3.4b). Con el fin de aclarar la relación entre la microestructura y la conducción eléctrica local se han unido las imágenes topográfica y de corriente (Figura 3.4c). El resultado es claro; la corriente circula solamente por el anillo exterior de los MWCNTs, tal y como predicen varios modelos^{29,30} aunque ésta es la primera vez que se comprueba de forma experimental.

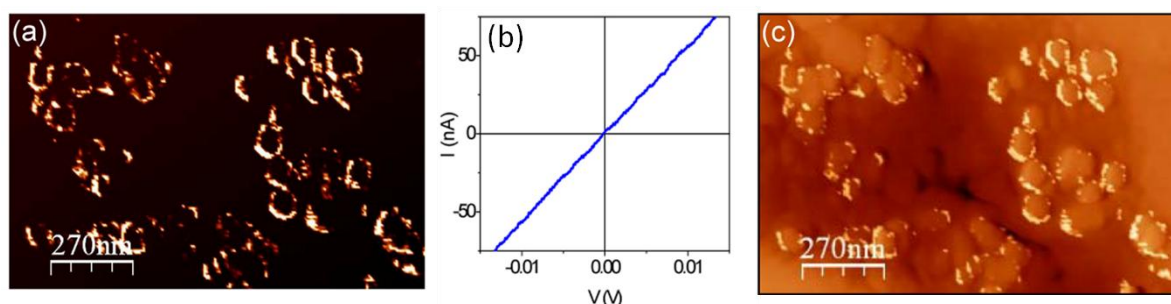


Figura 3.4. a) Imagen y b) curva de I-V empleando MFA y c) montaje de las imágenes topográfica y de I-V del material compuesto conteniendo 1,8 % vol. de MWCNTs.

En las cavidades de la superficie afloran pequeños aglomerados de nanotubos como si fueran pequeñas láminas de MWCNTs (Figura 3.3 y 3.5a). Éstas aparecen sobre la superficie cercana a los bordes de grano y muestran dos tipos de conducción eléctrica y de respuestas I-V. El perfil de corriente a través de la línea trazada en la Figura 3.5a

muestra diferencias de corriente (Figura 3.5b) de más de un orden de magnitud que corresponden con zonas con distintas intensidades de brillo, lo que indica diferentes mecanismos de conducción. Las curvas de I-V (Figura 3.5c y d) muestran que las regiones con mayor intensidad de corriente presentan una respuesta lineal óhmica de la curva I-V (Figura 3.5d), mientras que las zonas con menores intensidades de corriente presentan una respuesta I-V no óhmica (Figura 3.5c). La conducción a través de los anillos exteriores fue solamente observada en regiones con alta conductividad. En las regiones de menor conducción, las láminas de los nanotubos tienen una respuesta diferente de la curva I-V, al igual que el descrito para láminas de grafeno,³¹ donde la respuesta no óhmica se atribuye a la presencia de dominios gráfiticos separados por pequeñas concentraciones de defectos, dando lugar a saltos en la conducción del mecanismo dominante en el transporte de carga.

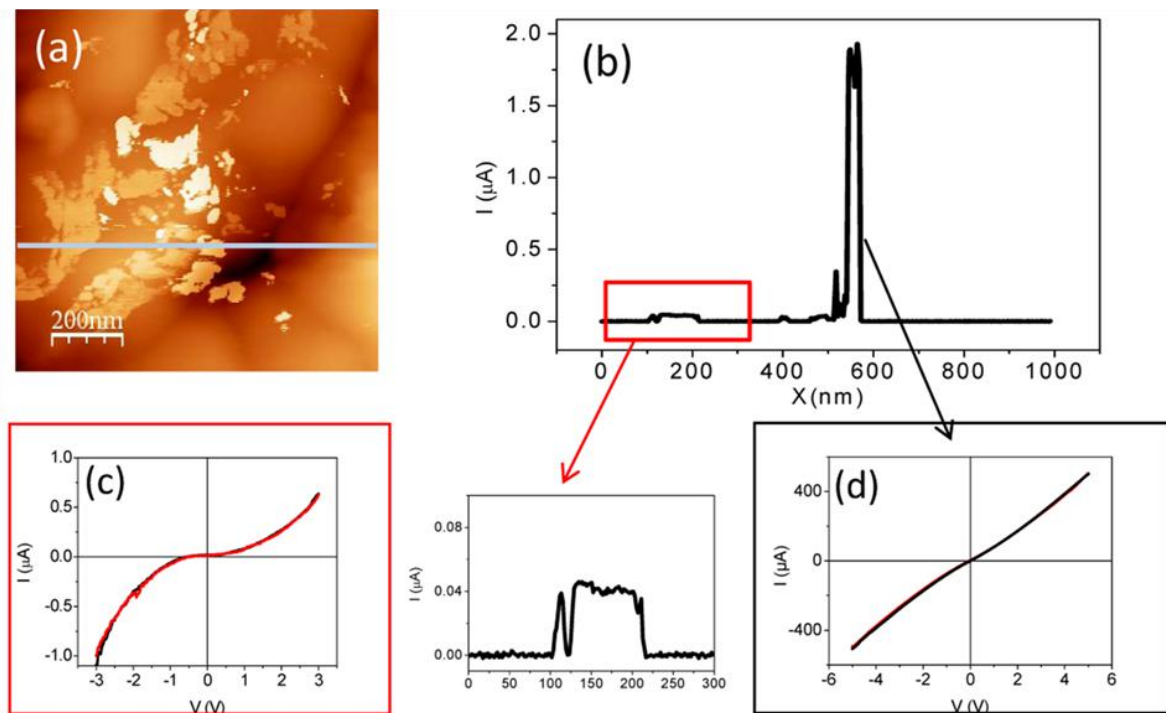


Figura 3.5. a) Combinación de las imágenes de I-V y de topografía del material compuesto con 5,3 % vol. MWCNTs, b) perfil de voltaje a través de la línea en a); c) y d) curvas I-V en las regiones de baja y alta intensidad de corriente, respectivamente.

Por tanto, los resultados obtenidos mediante la técnica de MFA refuerzan la hipótesis previamente presentada sobre la dependencia de las pequeñas concentraciones de MWCNTs localizados en borde de grano sobre la conducción eléctrica, mostrando dos mecanismos de conducción: metálico y semiconductor. La conducción metálica está asociada al transporte de carga a través del anillo exterior de los MWCNTs, mientras que el mecanismo semiconductor puede ser debido a los saltos de conducción entre las diferentes barreras de potencial de los contactos nanotubo-nanotubo y los defectos intrínsecos de los MWCNTs que separan dominios metálicos. Estos defectos aparecen cuando los nanotubos están retorcidos o girados, provocando fuertes modificaciones de su estructura electrónica y transiciones metálicas-semiconductor, tal y como Giusca y col. han descrito recientemente.³²

3.4. Conclusiones

- i) La incorporación de MWCNTs a una matriz de Si_3N_4 hace que éste pase de tener un comportamiento eléctrico aislante a otro de tipo conductor, con un aumento en el valor de la conductividad eléctrica de hasta 13 órdenes de magnitud.
- ii) La percolación eléctrica tiene lugar para valores en contenido de MWCNTs inferior a 0,9 % vol., con un máximo de σ_e de $17 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ alcanzado para el material con 8,6 % vol. de MWCNTs.
- iii) La respuesta eléctrica de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ es mixta entre conducción metálica y semiconducción y el peso de cada una de ellas depende del contenido de nanotubos y de la temperatura.
- iv) La conducción de tipo metálico está asociada con el transporte de carga a través del anillo exterior del nanotubo, mientras que el mecanismo de tipo semiconductor está relacionado con las barreras de potencial entre los contactos nanotubo-nanotubo y los defectos intrínsecos de los MWCNTs que separan dominios metálicos.

3.5. Referencias

1. W. A. Curtin, B. W. Sheldon, *"CNT – reinforced ceramics and metals,"* Mater. Today, 11 (2004), 44.
2. Y. Ear, E. Silverman, *"Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structure for aerospace applications,"* MRS Bull., 4 (2007), 328.
3. H. Kawaoka, T. Sekino, T. Kusunose, K. Niihara, *"Silicon nitride ceramics with sodium ion conductive grain boundary phase,"* J. Mater. Res., 18 (2003), 2752.
4. R. Kossowsky, *"Cyclic fatigue of hot-pressed silicon nitride,"* J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973), 531.
5. B. Lauwers, J. P. Kruth, W. Liu, B. Schacht, P. Bleys, *"Investigation of the material removal mechanisms in EDM of composite ceramic materials,"* J. Mater. Process. Tech., 49 (2004), 347.
6. K. Liu, D. Reynaerts, B. Lauwers, *"Influence of the pulse shape on the EDM performance of Si_3N_4 -TiN ceramic composite,"* CIRP Ann-Manuf. Techn. 58 (2009), 217.
7. Z. Guo, G. Blugan, T. Graule, M. Reece, J. Kuebler, *"The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si_3N_4 - $MoSi_2$ composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007), 2153.
8. R. Klein, V. Medri, M. D. Brut, A. Bellosi, J. Desmaison, *"Influence of the additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003), 603.
9. V. Medri, M. Bracisiewicz, K. Krnel, F. Winterhalter, A. Bellosi, *"Degradation of mechanical and electrical properties after long term oxidation and corrosion of non oxide structural ceramic composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005), 1723.
10. V. N. Popov, *"Carbon nanotubes: properties and application,"* Mater. Sci. Eng. R, 43 (2004), 61.
11. S. Roche, R. Saito, *"Effects of magnetic field and disorder on the electronic properties of carbon nanotubes,"* Phys. Rev. B, 59 (1999), 5242.
12. M. Terrones, *"Science and Technology of the Twenty First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,"* Annu. Rev. Res., 33(2003), 419-501.

13. E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marlière, F. Chastel, A. Rousset, *"Carbon nanotubes-metal-oxide nanocomposites: microestructure, electrical conductivity and mechanical properties,"* Acta Mater., 48 (2000), 3803.
14. J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakiyama, *"Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics,"* J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005), 2889.
15. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. E. Garay, A. K. Mukherjee, *"Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes,"* Appl. Phys. Lett., 83 (2003), 1228.
16. C. Balazsi, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Kover, F. Weber, Z. Vertesy, *"Development of CNT/Si₃N₄ composites with improved mechanical and Electrical properties,"* Composites B, 37 (2006), 418.
17. S. L. Shi, J. Liang, *"Effect of multiwall carbon nanotubes on electrical and dielectric properties of yttria-stabilized zirconia ceramic,"* J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006), 3533.
18. M. Poorteman, M. Traianidis, G. Bister, F. Cambier, *"Colloidal processing, hot pressing and characterization of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold,"* J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), 669.
19. K. Ahmad, W. Pan, S. L. Shi, *"Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotubes and alumina composites,"* Appl. Phys. Lett., 89 (2006), 133122.
20. S. Rul, F. Lefreuve-Schlick, E. Capria, C. Laurent, A. Pigney, *"Percolation of single walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites,"* Acta Mater. 52 (2004), 1061.
21. E. L. Corral, H. Wang, J. Garay, Z. Munir, E. V. Barrera, *"Effect of single-walled carbon nanotubes on thermal and electrical properties of silicon nitride processed using spark plasma sintering,"* J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011), 391.
22. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchonero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *"A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,"* Rev. Sci. Instrum., 78 (2007), 013705.

23. C. Munuera, E. Barrena, C. Ocal, *"Scanning force microscopy three-dimensional modes applied to conductivity measurements through linear chain organic SAMs,"* Nanotechnology, 18 (2007), 125505.
24. C. Y. Li, E. T. Thostenson, T. W. Chou, *"Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotubes-based composites,"* Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 223114.
25. H. S. Nalwa, *"Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications,"* Academic Press (1999).
26. J. R. McDonalds, *"Impedance spectroscopy theory, experiment and applications,"* Wiley-Interscience, John Wiley & Son. (2005).
27. S. Kulesza, P. Szroeder, J. K. Patyk, J. Szatkowski, M. Kozanecki, *"High temperature electrical transport properties of buckypapers composed of doped single-walled carbon nanotubes,"* Carbon, 44 (2006), 2178.
28. Y. P. Zhao, B. Q. Wei, P. M. Ajayan, G. Ramanath, T. M. Lu, G. C. Wang, *"Frequency dependent electrical transport in carbon nanotubes,"* Phys. Rev. B, 64 (2001), 201402.
29. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. Heer, *"Carbon nanotubes quantum resistors,"* Science, 280 (1998), 1744.
30. K. Tsukagoshi, E. Watanabe, I. Yagi, N. Yoneya, Y. Aoyagi, *"Multiple layer conduction and scattering property in multi-walled carbon nanotubes,"* New J. Phys., 6 (2004), 3.
31. C. Gomez_Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, *"Electronic transport properties of individual chemically reduced grapheme oxide sheets,"* Nano Lett., 11 (2007), 3499.
32. C. E. Giusca, Y. Tison, S. R. P. Silva, *"Evidence for metal semiconductor transitions in twisted and collapsed double-walled carbon nanotubes by scanning tunneling microscopy,"* Nano Lett., 10 (2008), 3350.

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES TÉRMICAS

4.1. Introducción

La conductividad térmica (k) en materiales isótropos de Si_3N_4 puede llegar a alcanzar valores a temperatura ambiente en torno a $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, y de $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para materiales anisótropos que presentan un elevado crecimiento de grano.^{1,2} La conductividad térmica en el eje c de la fase β del Si_3N_4 fue estimada en $450 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,³ valor muy superior a los alcanzados experimentalmente. Este descenso se debe a la formación de fase vítrea entre los granos de Si_3N_4 al enfriarse la fase líquida que promueve la densificación del material y a los defectos intrínsecos (impurezas, vacantes, dislocaciones, etc.) de los cristales.

Por otra parte, los materiales basados en carbono han suscitado un gran interés por sus excelentes propiedades térmicas. No obstante, no todas las formas alotrópicas del carbono presentan elevadas conductividades térmicas a temperatura ambiente, y así se han medido variaciones en torno a cinco órdenes de magnitud desde los $0,01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ del carbono amorfo a los $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ del diamante o incluso los ~ 3000 y $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ de los MWCNTs y SWCNTs, respectivamente.⁴⁻⁷ Estos altos valores de los nanotubos, los cuales se han determinado en CNTs aislados, han hecho que numerosos grupos de investigación se hayan centrado en el estudio del comportamiento térmico de estas estructuras y de los materiales compuestos que los contienen. Sin embargo, los resultados experimentales en muestras en volumen han mostrados descensos de k de dos órdenes de magnitud debido a las interacciones fonón-fonón entre las capas de los tubos y a defectos en su estructura que aumentan la resistividad térmica.⁷

Respecto a las propiedades térmicas de materiales cerámicos compuestos conteniendo CNTs, se han obtenido incrementos destacables en matrices baja conductividad térmica. Por ejemplo, k aumenta en los vidrios de boroaluminosilicatos desde $1,2$ hasta $16,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ al introducir MWCNTs alineados mediante el método de sol-gel.^{8,9} De igual forma, k del SiO_2 ($2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) aumentó al añadir 10% vol. de MWCNTs hasta $4,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.^{10,11} En el caso de materiales cerámicos con valores altos de conductividad térmica, como es el caso del nitruro de aluminio (AlN), el efecto de los nanotubos es contradictorio y depende del método de procesado.^{12,13} Wang y col.¹²

observaron un descenso de k atribuido a la mala dispersión y degradación de los CNTs tras la sinterización empleando prensado en caliente. Sin embargo, Datye y col.¹³ obtuvieron una mejora de la conductividad térmica al crecer los CNTs “in situ” sobre los polvos de AlN y tras una posterior sinterización mediante la técnica de SPS; aunque no queda claro el papel en las propiedades térmicas del residuo metálico utilizado como catalizador en la síntesis de los CNTs. Del mismo modo, se han publicado resultados contradictorios en materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$,^{14,15} normalmente con mejoras en el comportamiento térmico en aquellos donde los CNTs se han crecido directamente sobre los polvos cerámicos.

En lo que respecta a las propiedades térmicas del Si_3N_4 , éstas dependen fuertemente del contenido de granos elongados de fase β presentes en la matriz y de la relación de fases α y β , por lo que es necesario tener en cuenta estos parámetros para poder comparar las propiedades térmicas de materiales basados en Si_3N_4 .¹⁶ Al introducir CNTs se han observado descensos en k tanto al introducir MWCNTs¹⁷ como SWCNTs¹⁸, en este último caso con una reducción del 62 % con respecto al valor del material monolítico. Existe tan sólo un trabajo donde los autores mencionan un aumento de k al introducir MWCNTs pero no dan información sobre el contenido de fase β en los materiales compuestos y en el de referencia.¹⁹

En esta Tesis se ha estudiado el comportamiento térmico de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ y para ello se han propuesto los siguientes objetivos:

- i) Determinación de la conductividad térmica de materiales de Si_3N_4 monolíticos en función del contenido en fase β , la dirección del flujo de calor y la temperatura.
- ii) Estudio de las propiedades térmicas de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ en función del contenido en nanotubos, la dirección del flujo de calor y la temperatura.

4.2. Procedimiento experimental

Los materiales monolíticos se fabricaron a temperaturas máximas de SPS entre 1600 y 1700 °C para obtener contenidos en fase β entre el 47 y el 100 %. En el caso de los materiales compuestos, se introdujeron contenidos de MWCNTs de hasta 8,6 % vol. manteniendo el contenido en fase β de la matriz entre valores del 38 al 44 %.

Las medidas de difusividad térmica (α) fueron realizadas en los planos paralelo (α_{pl}) y perpendicular (α_{pp}) respecto a la dirección del eje de prensado del SPS. En el primer caso, α_{pl} fue determinada en función de la temperatura mediante el método de “laser-flash” (Thermalflash 2200, Holometrix Netzsch) en atmósfera de Argón, desde 100 hasta 800 °C, sobre muestras cuadradas de 8,8 mm de lado y 1 mm de espesor. Cada condición fue ensayada al menos tres veces y los errores que aparecen en los gráficos corresponden a la precisión de la técnica que está estimada en un 7 % del valor de k . En cuanto a α_{pp} , los ensayos se llevaron a cabo en el mismo equipo empleando un dispositivo especial, esta vez sólo a temperatura ambiente. La muestra, un disco de 20 mm de diámetro y espesor inferior a 1 mm, fue situada entre dos máscaras que se encuentran entre la fuente del láser y el detector. La primera máscara tiene un orificio en el centro de $r_0 = 2,5$ mm, lo que permite que se confine el calor en el centro de la muestra y se difunda radialmente. La segunda máscara presenta un orificio a una distancia r que permite a la radiación infrarroja emitida por la muestra ser registrada por el detector, siendo la relación $r/r_0 = 2,2$. La Figura 4.1 muestra el montaje llevado a cabo para estas medidas. El incremento de temperatura generado por la medida es ajustado por un modelo de dos dimensiones incluido en el software del equipo²⁰ introduciendo previamente los valores de α_{pl} , espesor de la muestra, r_0 y r . Los valores corresponden a la media de al menos 5 medidas.

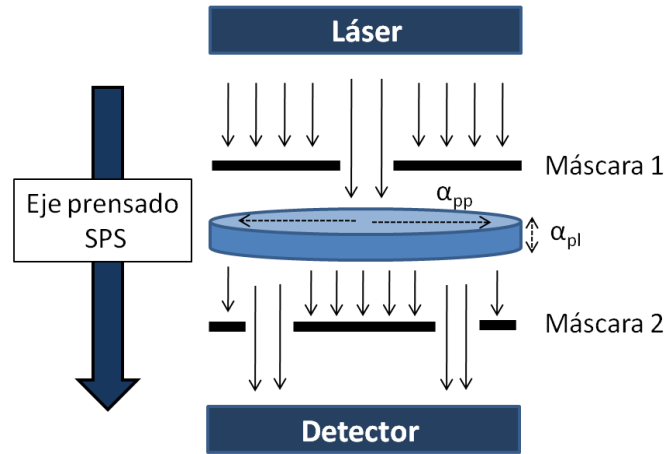


Figura 4.1. Esquema del dispositivo para las medidas de difusividad térmica en el plano perpendicular al eje de prensado del SPS.

El calor específico (C_p) se obtuvo usando el programa HSC Outokumpu²¹ en función de la temperatura (Figura 4.2) a partir de los datos de C_p de cada componente (Tabla 4.1) y utilizando la regla de las mezclas. En el caso de los MWCNTs se seleccionó como valor de C_p el correspondiente al grafito. La conductividad térmica fue calculada usando la siguiente expresión:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad [1]$$

donde ρ es la densidad del material.

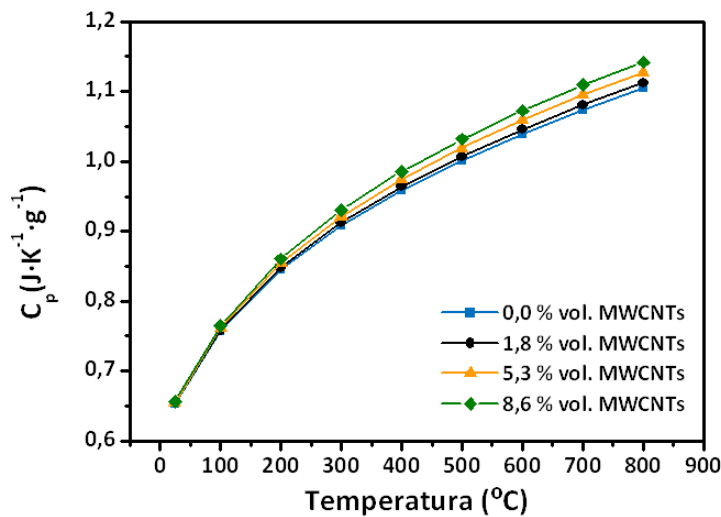


Figura 4.2. Calor específico (C_p) en función de la temperatura de los diferentes materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs con diferentes contenidos de nanotubos.

Tabla. 4.1. Calor específico (C_p) en función de la temperatura para cada uno de los componentes que forman parte de los materiales de Si_3N_4 /MWCNTs.

Temperatura (°C)	$C_p(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$			
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	C
25	0,662	0,757	0,454	0,710
100	0,768	0,886	0,489	0,915
200	0,859	1,017	0,517	1,159
300	0,924	1,107	0,535	1,357
400	0,976	1,156	0,547	1,510
500	1,021	1,165	0,557	1,624
600	1,061	1,197	0,564	1,713
700	1,098	1,219	0,569	1,783
800	1,131	1,238	0,573	1,839

4.3. Resultados

4.3.1. Conductividad térmica de los materiales de Si_3N_4

La Figura 4.3 muestra la evolución de la conductividad térmica en el plano paralelo (k_{pl}) de los materiales monolíticos en función de la temperatura y del contenido en fase β . k_{pl} aumenta con el contenido en fase β y así, a temperatura ambiente, varía desde 15 hasta $25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para materiales con 47 y 100 % de fase β , respectivamente. La transformación de fase α a β durante el proceso de sinterización da lugar a granos elongados y de mayor tamaño, por lo que a medida que el contenido en fase β aumenta el número de granos en el material disminuye y, con él, el área ocupada por el borde de grano que está constituido por un vidrio de baja conductividad térmica. Los valores de k obtenidos son inferiores a otros publicados por otros autores (ver sección 4.1) debido a que el Al_2O_3 es utilizado en esta tesis como aditivo de sinterización. Esto favorece que los iones aluminio y oxígeno entren en solución sólida de los cristales de Si_3N_4 , actuando como centros de dispersión de los fonones y,²² por tanto, disminuyendo k . Por otra parte, al aumentar la temperatura, k_{pl} decrece en todos los materiales con una dependencia similar con la temperatura (T^{-B} ; $B = 0,25\text{-}0,28$).

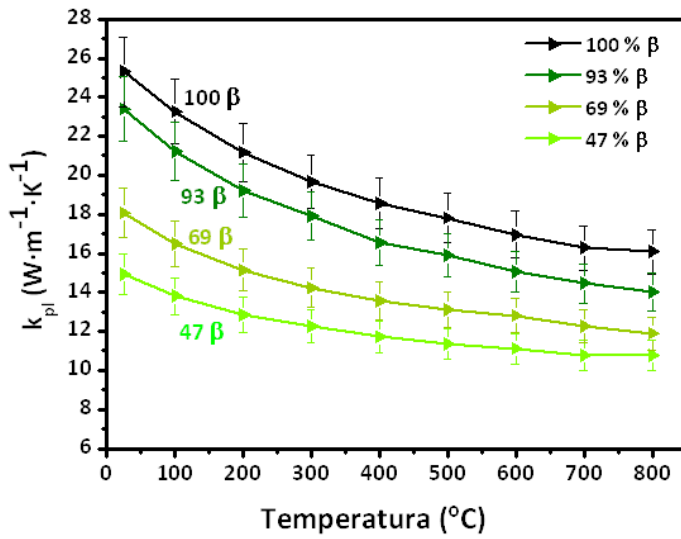


Figura 4.3. Conductividad térmica en el plano paralelo (k_{pl}) en función de la temperatura para materiales de Si_3N_4 con distinto contenido de fase β .

Considerando que los granos β tienen tendencia a la elongación, es previsible que sufran una cierta orientación durante el proceso de SPS debido a la aplicación de una carga axial. Por este motivo se ha analizado la respuesta térmica en función del plano de orientación. La Figura 4.4 muestra la evolución de la conductividad en los planos perpendicular (k_{pp}) y paralelo (k_{pl}) en función del contenido en fase β y la relación entre ellos (k_{pp}/k_{pl}). De nuevo se comprueba que k aumenta con el contenido en fase β para valores por encima del 60 %, especialmente en el plano perpendicular donde alcanza un valor máximo de $31,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en los materiales con 100 % de fase β . Además, la relación k_{pp}/k_{pl} aumenta con el contenido en fase β , lo que indica una mayor anisotropía en el material debido al crecimiento y orientación de los granos elongados de la fase β con respecto a la dirección del eje de prensado y a la anisotropía intrínseca en la conductividad térmica de los materiales de Si_3N_4 .²³

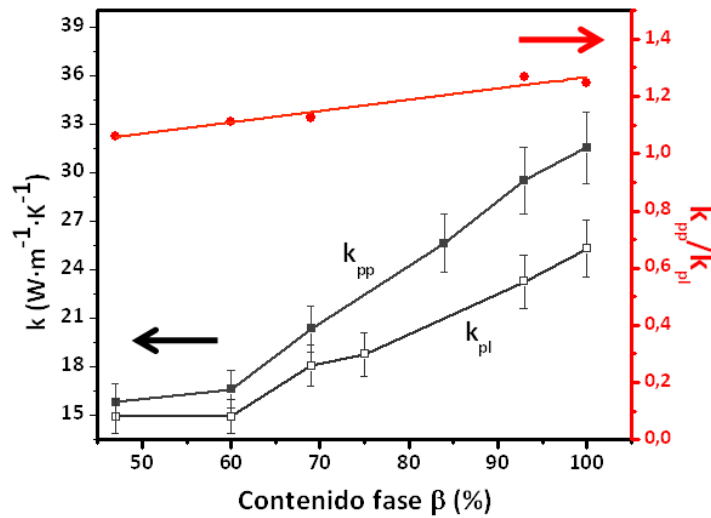


Figura 4.4. Conductividad térmica en los planos perpendicular (k_{pp}) y paralelo (k_{pl}) y su relación entre ellas (k_{pp}/k_{pl}) en función del contenido en fase β de los materiales de Si_3N_4 .

4.3.2. Conductividad térmica de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$

De forma similar al estudio realizado en los materiales monolíticos, se ha determinado k_{pl} a diferentes temperaturas en los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ en función del contenido de nanotubos (Figura 4.5). Como se observa, k_{pl} disminuye progresivamente a temperatura ambiente al introducir MWCNTs, con una reducción del 11 % para contenidos del 1,8 % vol. comparado con el material monolítico con un contenido de fase β similar (44 frente a 47 %), y hasta del 40 % para el material $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs ($k_{pl} = 9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Esto indica la presencia de barreras térmicas asociadas a los CNTs a través de las uniones tubo-tubo o de defectos dentro de ellos cuando el flujo de calor atraviesa la muestra en la dirección del eje de prensado del SPS. La formación de defectos dentro de los nanotubos tiene lugar en las zonas donde se retuercen y se doblan, lo cual reduciría el camino libre medio de los fonones y, por tanto, su conductividad térmica. De hecho, Pettes y col.²⁴ encontraron que la conductividad térmica de MWCNTs está relacionada con la concentración de defectos que contienen. La Figura 4.5 muestra también que la evolución de k_{pl} con la temperatura es similar a la

observada en los materiales monolíticos, es decir, la conductividad térmica disminuye con la temperatura en todas las composiciones.

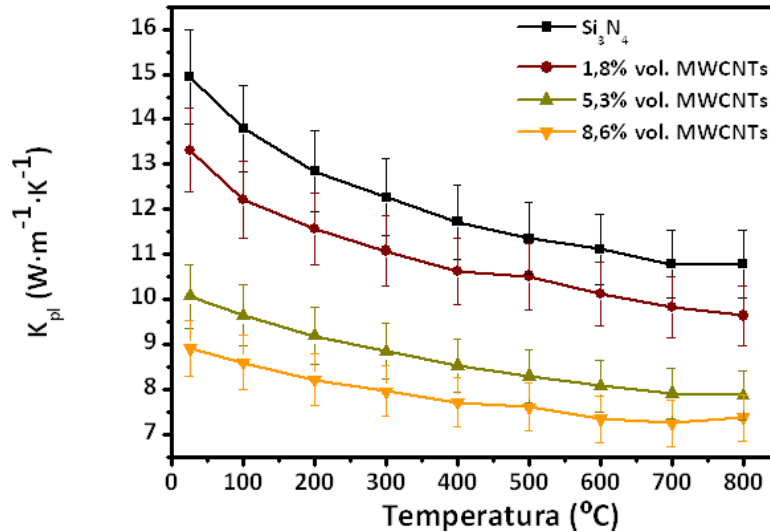


Figura 4.5. Conductividad térmica en el plano paralelo (k_{pl}) en función del contenido en MWCNTs y de la temperatura.

Al determinar k en el plano perpendicular (k_{pp}) se aprecia una disminución más suave de este parámetro con el contenido en MWCNTs que la que tiene lugar en el plano paralelo (Figura 4.6). Incluso en el material con 8,6 % vol. MWCNTs k_{pp} sube ligeramente con respecto al material con 5,3 % vol. Este comportamiento es indicativo de una cierta orientación de los MWCNTs, lo cual es corroborado al representar k_{pp}/k_{pl} . Mientras que en el material monolítico, prácticamente isótropo, el valor de k_{pp}/k_{pl} es de 1,1; a medida que se introducen MWCNTs aumenta de forma continuada hasta alcanzar un valor máximo de 1,7 para el material compuesto Si₃N₄/8,6 % vol. MWCNTs.

Por tanto, la anisotropía aumenta fruto de la orientación de los nanotubos durante la etapa de sinterización que produce una mayor conductividad térmica a lo largo del eje c de los tubos (dirección perpendicular al eje de prensado) y/o disminuyen las resistencias térmicas nanotubo-nanotubo existentes en ese plano.

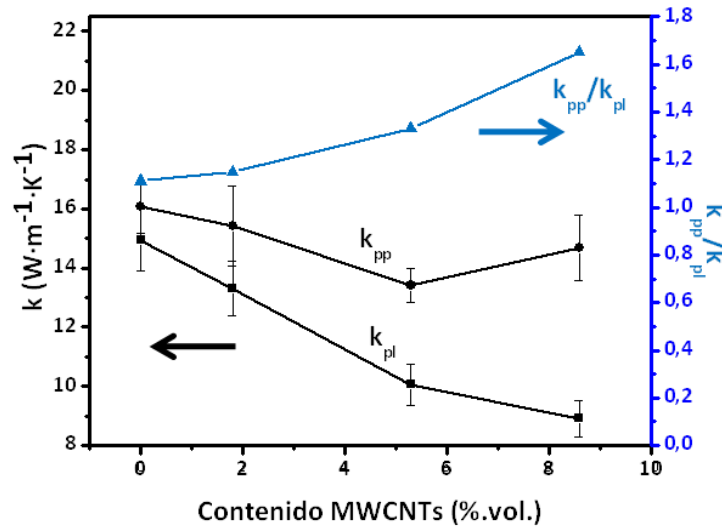


Figura 4.6. Conductividad térmica en los planos perpendicular (k_{pp}) y paralelo (k_{pl}) y, su relación entre ellas (k_{pp}/k_{pl}) en función del contenido en MWCNTs.

4.4. Conclusiones

- i) Los materiales de Si_3N_4 presentan mayor conductividad térmica al aumentar el contenido en fase β y presentan cierta anisotropía en la respuesta térmica cuando la cantidad de fase β es superior al 60 %.
- ii) La incorporación de MWCNTs a la matriz de Si_3N_4 produce una disminución de la conductividad térmica que es menos acusada cuando los nanotubos están orientados en el plano perpendicular al eje de prensado del SPS, lo que conduce a un material térmico anisótropo.
- iii) La disminución en las propiedades térmicas se debe a las resistencias térmicas nanotubo-nanotubo y a los defectos intrínsecos de los mismos que actúan como barreras térmicas.

4.5. Referencias

1. K. Hirao, H. Imamura, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, "Seeded silicon nitride: Microstructure and performance," Key Eng. Mater., 161 (1999), 469.

2. Y. Zhou, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, K. Hirao, *"A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity,"* Adv. Mater., (2011), 1.
3. N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, H. Kitagawa, Y. Nakamura, *"Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single crystal α and β -Si₃N₄,"* Phys. Rev. B, 65 (2002), 134110.
4. C. H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Y. Li, A. Majumdar, *"Thermal conductance and thermopower of a single-wall carbon nanotubes,"* Nano Lett., 5 (2005), 1842.
5. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. Mc Euen, *"Thermal transport measurement of individual multiwalled nanotubes,"* Phys. Rev. Lett., 87 (2001), 215502.
6. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *"Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature,"* nano let., 6 (2006), 96.
7. M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, *"Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotubes,"* Phys. Rev. Lett., 95 (2005), 065502.
8. G. Otieno, A. A. Koos, F. Dillon, A. Wallwork, N. Grobert, R. I. Todd, *"Processing and properties of aligned multiwalled carbon nanotubes/aluminoborosilicate glass composites made by sol-gel processing,"* Carbon, 48 (2010), 2212.
9. B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini, *"Sol-gel route to carbon nanotubes borosilicate glass composite,"* Composites Part A-Applied Sci. and Manufacturing, " 40 (2009), 837.
10. J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *"Fabrication and thermal property of carbon nanotube/SiO₂ composites,"* J. Mater. Sci. Lett., 22 (2003), 1019.
11. R. Sivakumar, S. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawaa, *"Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites,"* Scripta Mater., 57 (2007), 265.
12. H. L. Wang, X. G. Zhou, H. J. Yu, S. Zhao, Z. Luo, *"Property and microstructure of CNTs/AlN ceramics,"* Key Eng. Mater., 434 (2010), 48.
13. A. Datye, K. H. Wu, S. Kulkarni, H. T. Lin, J. Vleugels, L. Wenzhi, L. Kumari, *"Aluminium nitride multiwalled nanotubes (MWCNT) nanocomposite by direct in-*

- situ growth of CNTs on Aluminium nitride particles,” Ceram. Eng. Sci. Proc.* 30 (2010), 189.
14. K. Ahmad, W. Pan, “*Electrical, Mechanical, and Thermal properties of Multiwalled carbon nanotubes reinforced alumina composite,” Ceram. Eng. Sci. Proc.,* 29 (2009), 49.
15. L. Kumari, T. Zhang, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, A. Datye, K. H. Wu, “*Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites,” Comp. Sci. Techn.,* 68 (2008), 2178.
16. A. De Pablos, M. I. Osendi, P. Miranzo, “*Effect of microstructure on the thermal conductivity of hot pressed silicon nitride materials,” J. Am. Ceram. Soc.,* 85 (2002), 200.
17. M. I. Osendi, F. Gautheron, P. Miranzo, M. Belmonte, “*Dense and homogenous silicon nitride composites containing carbon nanotubes,” J. Nanosci. Nanotech.,* 9 (2009), 1.
18. E. L. Corral, H. Wang, J. Garay, Z. Munir, E. V. Barrera, “*Effect of single-walled carbon nanotubes on thermal and electrical properties of silicon nitride processed using spark plasma sintering,” J. Eur. Ceram. Soc.,* 31 (2011), 391.
19. O. Koszor, A. Lindemann, F. Davin, C. Balazsi, “*Observation of thermophysical and tribological properties of CNTs reinforced Si₃N₄,” Key Eng. Mater.,* 409 (2009), 354.
20. A. B. Donaldson, R. E. Taylor, “*Thermal diffusivity measurement by a radial heat flow method,” J. Appl. Phys.,* 46 (1975), 4584.
21. A. Roine, Outokumpu HSC Chemistry for Windows V. 5.11; Outokumpu Research: Pori, Finland, 2002.
22. K. Hirao, K. Watari, H. Hayashi, M. Kitayama, “*High thermal conductivity silicon nitride ceramic,” MRS Bull.,* 26 (2001), 451.
23. S. Sinha, S. Barjami, G. Iannacchione, A. Schwab, G. Muench, “*Off-axis thermal properties of carbon nanotubes films,” J. Nanopart. Res.,* 7 (2005), 651.
24. M. T. Pettes, L. Shi, “*Thermal and structural characterizations of individual single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes,” Adv. Funct. Mater.,* 19 (2009), 3918.

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES MECÁNICAS

5.1. Introducción

El enlace entre los átomos de carbono que presentan hibridación sp^2 es uno de los más fuertes que existe en el campo de los materiales, siendo éste el que tiene lugar en la lámina de grafeno. Teniendo en cuenta que los CNTs están compuestos por grafenos enrollados en forma de tubo, cabe esperar que en su dirección longitudinal muestren elevadas propiedades mecánicas, en especial el módulo de elasticidad (E) y la resistencia mecánica a la tracción (σ). Se han publicado numerosos estudios que cuantifican el valor de E tanto en SWCNTs como en MWCNTs, con resultados experimentales muy dispares dependiendo del método de síntesis de los CNTs (arco eléctrico, CVD, ablación láser) y de la técnica de medida (vibración térmica en MET, energías de tensión en MFA, MEB o MET).¹ Mientras que para los SWCNTs se han calculado valores de E entre 1 y 1,25 TPa,^{2,3} en el caso de los MWCNTs el rango es mucho mayor y varía desde 0,027⁴ hasta 1,8 TPa⁵. Aunque existen menos datos, también se ha medido el valor de σ , el cual varía entre 13-52 GPa² y 11-63 GPa⁴ para SWCNTs y MWCNTs, respectivamente.

Considerando su elevada relación de aspecto y sus sorprendentes propiedades mecánicas los CNTs fueron considerados potenciales fibras reforzantes desde el momento en que se dieron a conocer. De ahí que el principal objetivo de las investigaciones en materiales cerámicos con CNTs haya sido aumentar la resistencia a la propagación de grietas o tenacidad (K_{IC}), en muchas ocasiones dejando de lado el resto de las propiedades mecánicas como el módulo elástico, la dureza (H) o la resistencia mecánica.

Un aspecto importante que en numerosas ocasiones no es tenido en cuenta a la hora de determinar el papel real de los nanotubos en las propiedades mecánicas del material compuesto es la necesidad de comparar materiales con microestructuras similares. Diferencias en el tamaño y orientación de los granos de la matriz, la cristalinidad, las fases cristalinas presentes y la densidad pueden producir grandes variaciones en los parámetros mecánicos de la propia matriz que muchas veces se atribuyen erróneamente a la incorporación de nanotubos.

En la actualidad existen varias decenas de trabajos donde se analizan las propiedades mecánicas de materiales cerámicos/CNTs, la mayor parte de ellos dedicados a los basados en Al_2O_3 .⁶⁻¹² El papel de los CNTs en estas propiedades no está todavía claro debido a la disparidad de resultados existentes. Así, Zhan y col.⁸ obtuvieron un aumento en K_{IC} desde 3,3 a 9,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para materiales de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$ vol. SWCNTs, respectivamente, mientras que Wang y col.¹² utilizando similares composiciones y procesamiento observaron variaciones insignificantes (3,2 y 3,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente). La principal diferencia entre ambos trabajos fue el método de medida de K_{IC} . Mientras en el primer caso se determinó mediante indentación Vickers, en el segundo emplearon flexión en 4 puntos de probetas previamente entalladas (*single-edge-notched beam*, SENB). De hecho, Wang y col.¹² ponen en duda los valores obtenidos mediante indentación Vickers ya que los resultados dependen de la respuesta elástica/inelástica del material y según ellos los CNTs deben permitir la deformación a cizalla bajo el indentador, lo que limitaría la formación de grietas alrededor de la indentación, dando como resultado un valor de K_{IC} sobreestimado. Además, los nanotubos, altamente deformables, serían los responsables de una elevada resistencia al daño por contacto del material compuesto. Otros autores han observado variaciones mínimas en K_{IC} , usando tanto indentación Vickers (3,9 frente a 4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para contenidos de 1 % en peso de MWCNTs)¹³ como el método SENB (3,3 frente a 3,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ introduciendo 5 % vol. de MWCNTs).¹⁴

Respecto a otras matrices cerámicas, la adición de MWCNTs al ZrO_2 estabilizado con 3% moles de Y_2O_3 produce variaciones en K_{IC} que van desde descensos del 45 % con 6 % vol. de nanotubos¹⁵ hasta incrementos del 85 % al introducir 12,5 % vol.¹⁶ En materiales de titanato de bario¹⁷ la tenacidad aumentó de 0,7 a 1,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ añadiendo 1 % en peso de MWCNTs, mientras que la mullita incrementó el valor de K_{IC} de 2,0 a 3,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ cuando se introdujo un 5 % vol. de MWCNTs.¹⁸ En el caso de cerámicas no oxídicas como el SiC, un 10 % en vol. de MWCNTs supuso un aumento del 12 % en la tenacidad.¹⁹

Por otra parte, el descenso de la dureza con el contenido en nanotubos, SWCNTs o MWCNTs, es una tendencia habitual sea cual sea el tipo de matriz,^{13-15,20-22} aunque no se

haya dado una explicación para ello. Tan sólo Mazaheri y col.¹⁶ y Lahiri y col.²³ han observado un pequeño aumento en la dureza de los materiales compuestos basados en ZrO_2 e hidroxiapatita, respectivamente.

Por último, apenas existen datos sobre la evolución del módulo de elasticidad en los materiales que contienen CNTs. La mayor parte de los trabajos donde se analizan las propiedades mecánicas no suelen dar información sobre su valor, salvo algunas excepciones. Así, Mukhopadhyay y col.²² observaron una disminución en torno al 10 % en vitrocerámicos de boroaluminosilicato con contenidos de hasta el 15 % en peso de MWCNTs, mientras que Lahari y col.²³ obtuvieron un aumento de 104 a 130 GPa al introducir un 4 % en peso de MWCNTs en hidroxiapatita. En muchos trabajos se utiliza como módulo de elasticidad de los MWCNTs valores del orden de 500 GPa obtenidos en ensayos realizados en nanotubos aislados, para posteriormente utilizar la regla de las mezclas y así estimar el valor del material compuesto. Esto impide determinar el papel real de los nanotubos y pone en duda resultados de otros parámetros donde es necesario el valor del módulo de elasticidad para calcularlos, como por ejemplo la tenacidad.

En el caso particular de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ existen muy pocos trabajos y los resultados son difíciles de analizar ya que con frecuencia el material de referencia y el compuesto no presentan microestructuras similares o no se dan datos de las mismas. Así, Balazsi y col.²⁴ observaron que la adición de 1 % en peso de MWCNTs disminuyó E y H desde 326 GPa y 20,1 GPa hasta 286 GPa y 16,6 GPa, respectivamente. Por otra parte, K_{IC} varió desde 5,2 a 5,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Estos materiales compuestos presentaban una menor densidad y un mayor contenido en fase β que el material monolítico. Por su parte, Pasupuleti y col.²⁵ consiguieron un aumento en K_{IC} de 4,8 a 6,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ introduciendo 1 % en peso de MWCNTs, aunque en este caso el material compuesto desarrollado presentaba granos elongados de fase β de mayor tamaño y, por tanto, aumentaban la tenacidad de la matriz. En cuanto a la dureza, ésta disminuyó ligeramente de 15,7 a 15,0 GPa en el material compuesto. Por último, Corral y col.²⁶ también observaron un descenso en la dureza al introducir esta vez hasta un 6 % en vol. de SWCNTs. Además consiguieron aumentar K_{IC} desde 5,3 hasta 8,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ con contenidos en nanotubos del

2 % vol., aunque el material compuesto presentaba un 5 % de porosidad más que el material monolítico y no se aportaban datos microestructurales de los diferentes materiales.

Por tanto, es necesario realizar un estudio mecánico de las matrices de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ más riguroso donde el material monolítico de referencia y los materiales compuestos presenten unas características microestructurales lo más parecidas posibles para determinar el efecto real de los CNTs en las propiedades finales. Atendiendo a esta premisa, se han planteado los siguientes objetivos:

- i) Análisis de la evolución del módulo de elasticidad, dureza y tenacidad en función del contenido de MWCNTs y del tipo de funcionalización.
- ii) Estudio de la resistencia al daño por contacto en materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$.
- iii) Correlación de las propiedades mecánicas con la microestructura de los materiales.

5.2. Procedimiento experimental

La caracterización de las propiedades mecánicas fue llevada a cabo en el material monolítico y en los materiales compuestos de Si_3N_4 conteniendo hasta un 8,6 % vol. de MWCNTs. Además, se estudió el efecto de la funcionalización en los materiales con 5,3 % vol. de MWCNTs. Todos los materiales ensayados fueron procesados para tener un contenido en fase cristalina α alrededor del 40 %.

El módulo de elasticidad, la dureza y la tenacidad fueron medidos utilizando un microdurómetro (Zwick/Roell, Zhu 2.5). Se realizaron indentaciones Vickers sobre muestras pulidas a 49 N para E y H y a 196 N para K_{IC} , manteniendo la máxima carga durante 15 segundos. Los resultados que se presentan corresponden a la media de al menos 5 indentaciones correctamente desarrolladas.

El valor de la dureza Vickers (H) en Pa se obtuvo a partir de la huella de indentación utilizando la siguiente ecuación:²⁷

$$H = 0,47 \cdot \frac{P}{r^2} \quad [1]$$

donde P es la carga aplicada en N y r es el radio de la huella en metros.

El módulo de elasticidad fue calculado por el software del equipo a partir de las curvas de carga-penetración,²⁸ E_{ID} , considerando la zona lineal de la curva de descarga y su pendiente en el intervalo 60-95 % de la descarga. El cálculo de E_{ID} se llevó a cabo empleando las siguientes expresiones:²⁹

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} \quad [2]$$

donde P es la carga aplicada, h la penetración alcanzada y E^* es el módulo de elasticidad del material compuesto que viene expresado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} \quad [3]$$

donde ν es el coeficiente de Poisson y los subíndices S e I corresponden al sustrato y al indentador de diamante, respectivamente. Además, el valor de E también fue determinado a partir de la frecuencia fundamental de vibración, E_{FV} , (Grindosonic, MK5 Industrial) en discos de 20 mm de diámetro (d) y espesores aproximados de 1 mm (e). A partir de los valores experimentales de las frecuencias de vibración en flexión (f_f) y en torsión (f_t), y conocidas la densidad y las dimensiones del disco se puede calcular E_{FV} según las siguientes ecuaciones:³⁰

$$\nu = -3,3382 + 3,834 \left(\frac{f_f}{f_t} \right) - \left(\frac{f_f}{f_t} \right)^2 \quad [4]$$

$$E = \frac{3}{2} \pi^2 \rho (1 - \nu^2) \left(\frac{d^2}{e} \right)^2 \left[\left(\frac{f_f}{k_f} \right)^2 + \left(\frac{f_t}{k_t} \right)^2 \right] \quad [5]$$

donde ρ es la densidad y, k_f y k_t vienen definidos por ν y la relación e/d , y su valor se obtiene de la interpolación de valores tabulados.^{31,32}

Los valores de tenacidad se obtuvieron a partir de la longitud de las grietas generadas tras las indentaciones utilizando la expresión de Miranzo y col.³³ y se expresan en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

$$\begin{aligned} \frac{K_{IC}}{H\sqrt{r_i}} \cdot f\left(\frac{E}{H}\right) &= \\ &= 0,1 \left(\frac{c}{r_i}\right)^{-1,08} \quad Si \quad \frac{c}{r_i} \geq 2,8 \\ &= 0,06 \left(\frac{c}{r_i}\right)^{-0,5} \quad Si \quad \frac{c}{r_i} \leq 2,8 \end{aligned} \quad [6]$$

donde $2r_i$ es la diagonal de la huella de indentación y $2c$ la longitud de la grieta, ambos expresados en metros, H es la dureza en GPa y E el módulo elástico en GPa. Para cada material, se ha estimado K_{IC} empleando los valores experimentales tanto de E_D como de E_{FV} .

Los ensayos de daño por contacto Hertziano fueron realizados utilizando la configuración de intercaras unidas (*bonded interface*) desarrollada por Guiberteau y col. (Figura 5.1).³⁴ Para ello, se cortaron 2 barras prismáticas de $2,5 \times 2,5 \times 16 \text{ mm}^3$. Las caras que estaban en contacto en estas barras fueron pulidas hasta valores de R_a inferiores a $0,01 \text{ }\mu\text{m}$ y de nuevo unidas entre sí empleando pegamento adhesivo. A continuación, las superficies superiores fueron rectificadas y pulidas y se hicieron indentaciones a cargas entre 500 y 2000 N con esferas de WC de 5 mm de diámetro a lo largo de la unión entre ambas barras prismáticas. Posteriormente, la película adhesiva fue disuelta en acetona y se observaron tanto las superficies indentadas como las secciones de corte bajo ellas con microscopia óptica de luz reflejada utilizando iluminación Nomarski y MEB. Los ensayos de resistencia al daño por contacto se realizaron en el material monolítico y en el material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/5,3 \text{ vol. \% MWCNTs}$.

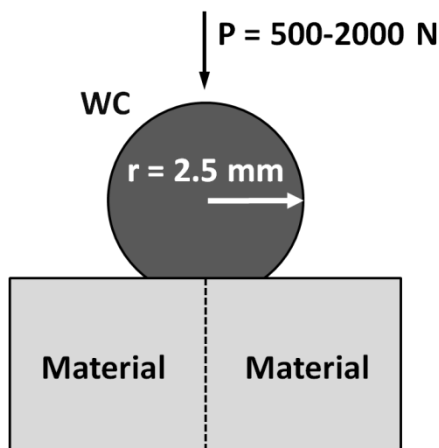


Figura 5.1. Esquema del ensayo de daño por contacto.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: efecto del contenido de MWCNTs

Las curvas de carga-penetración durante las indentaciones muestran que los materiales se deforman más a medida que aumenta el contenido en MWCNTs, incrementando también la deformación permanente (Figura 5.2a), especialmente para los materiales compuestos con 5,3 y 8,6 % vol. de MWCNTs. Esto se traduce en un descenso casi lineal de E_{ID} con el contenido de CNTs, tal y como muestra la Figura 5.2b. Este descenso es del 50 %, disminuyendo desde 359 a 186 GPa para los materiales monolítico y compuesto conteniendo 8,6 % vol. MWCNTs, respectivamente. La tendencia es similar cuando se calcula el parámetro E a través de la frecuencia de vibración de los materiales (Figura 5.2b), aunque con un descenso global algo menos acusado (34 %).

La explicación del descenso de E con la incorporación de los nanotubos puede deberse a varios factores. En primer lugar desconocemos el valor de E de los MWCNTs utilizados en esta memoria y como se mencionó en la introducción, el rango de valores experimentales hasta ahora publicados es demasiado amplio (27-1800 GPa). Además, estos valores corresponden a la dirección axial del nanotubo, la de mayor rigidez, mientras que en la dirección radial se han medido valores muy inferiores (16-23 GPa).²

También la existencia de racimos de nanotubos puede dar lugar a la disminución de E por el deslizamiento entre ellos, tal y como ha sido descrito en los nanotubos de multipared.³⁵ Considerando que los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ son todos ellos densos, se ha estimado el valor del módulo de elasticidad de los MWCNTs en el material, utilizando la expresión para materiales compuestos con fibras alineadas:³⁶

$$E_c^{-1} = V_f \cdot E_f^{-1} + V_m \cdot E_m^{-1} \quad [7]$$

donde V es la fracción volumétrica y c , f y m corresponden al material compuesto, los CNTs y la matriz de Si_3N_4 , respectivamente. De esta forma, se han obtenido valores para los MWCNTs de 30-34 GPa y 34-66 GPa empleando los datos de indentación y frecuencia de vibración, respectivamente. Las diferencias entre ambos rangos pueden ser debidas a que la componente radial de E de los MWCNTs, inferior a la axial, tiene una mayor participación cuando se hacen ensayos de indentación, ya que los nanotubos presentan cierta orientación en su eje longitudinal perpendicular respecto al eje de prensado del SPS, tal y como se observó en las propiedades térmicas (Capítulo 4). En todo caso, los valores de E_f calculados son sensiblemente inferiores a los que cabría esperar. Un aspecto importante a tener en cuenta para comprender el comportamiento mecánico de estos materiales reside en su microestructura. Una unión débil nanotubo-matriz limitaría la transferencia de carga y, por tanto, disminuiría E .^{14,22} Los CNTs aparecen girados, retorcidos y situados en borde de grano (Figura 2.18 del Capítulo 2), lo que facilitaría el deslizamiento de los bordes de grano y los fenómenos de deformación a cizalla provocando una pérdida de la rigidez del material compuesto. Además, el módulo de elasticidad efectivo de los propios MWCNTs también disminuye ya que la transferencia de carga entre el anillo exterior y los interiores decrece.³⁵

La evolución de H con la adición de nanotubos es similar a la observada en el módulo de elasticidad (Figura 5.3a), disminuyendo desde 18,9 GPa en el material monolítico, valores típicos para el Si_3N_4 con un 40 % de fase α , hasta 8,5 GPa en el material de $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs, lo que supone un descenso del 55 %. Considerando que el contenido en fase α es similar, parámetro habitualmente responsable de las

variaciones en dureza de los materiales de Si_3N_4 , la reducción en H puede ser debida al deslizamiento en borde de grano favorecido por los MWCNTs, al igual que se han observado en la mayor parte de matrices cerámicas con diferentes tipos y contenidos de nanotubos.^{13-14,19-21}

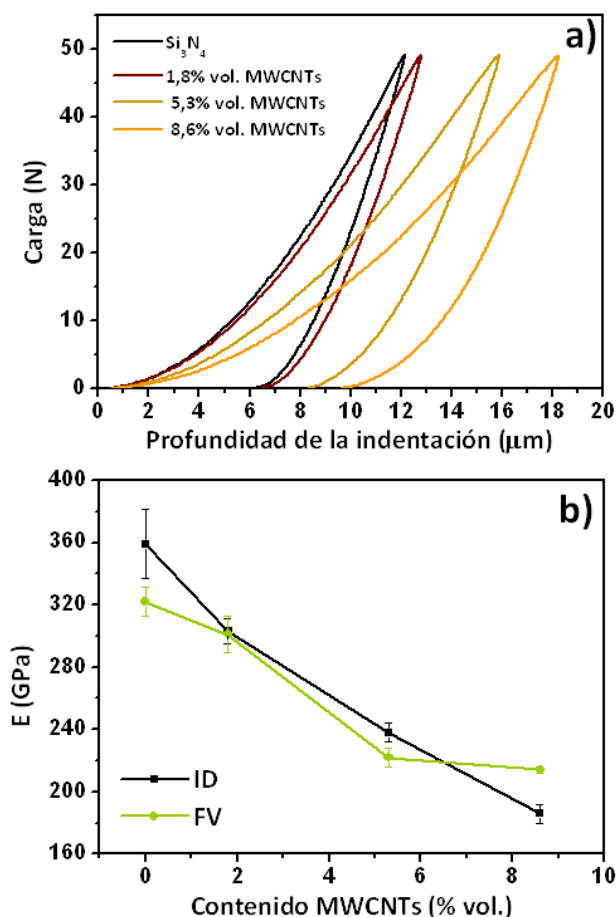


Figura 5.2. a) Curvas de carga-penetración y b) módulo de elasticidad (E) calculado a partir de éstas (ID) y de la frecuencia de vibración (FV) en función del contenido de MWCNTs.

La Figura 5.3b muestra la evolución de K_{IC} en función del contenido de MWCNTs considerando los valores de E_{ID} y E_{FV} . En ambos casos el resultado es similar, comprobándose que la introducción de MWCNTs disminuye K_{IC} del material desde valores en torno a $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en el material monolítico (6,2 y 5,7 según el método de medida de E , ID o FV, respectivamente) hasta $\sim 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (3,8 y 4,2 para ID y FV, respectivamente), lo que implica un 30 % de reducción en K_{IC} . La tenacidad tiene una gran dependencia con

el tamaño medio de grano de la matriz y así, un mayor contenido en fase β con granos más elongados favorecería un aumento de K_{IC} debido a la aparición de mecanismos de reforzamiento que disipan parte de la energía asociada a la grieta tales como puenteo o deflexión de la grieta. Esto es lo que podría sucederle al material de Si_3N_4 /1 % en peso de MWCNTs desarrollado por Pasupuleti y col.²⁵ donde el aumento de K_{IC} fue atribuido a los nanotubos cuando el contenido en fase β era mucho mayor en el material compuesto que en el material monolítico.

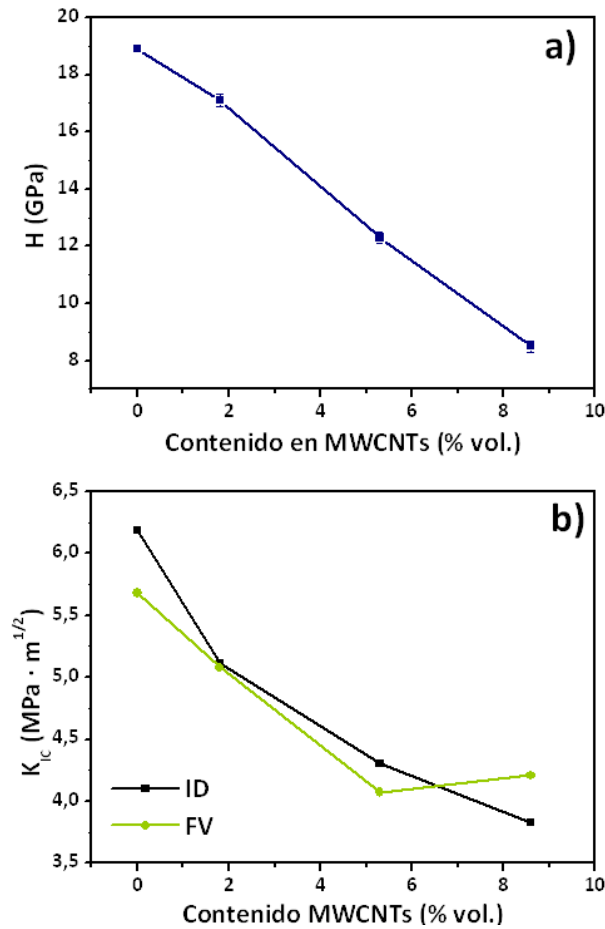


Figura 5.3. a) Dureza (H_v) y b) tenacidad (K_{IC}) calculada a partir de los datos de E obtenidos por ID y FV, en función del contenido en MWCNTs.

Para que los CNTs aumenten la tenacidad del material, éstos deberían contribuir decisivamente en la formación de puentes de grieta. Según Becher,³⁷ la contribución a la tenacidad del material compuesto K_{IC}^C de estos puentes sería:

$$K_{IC}^C = (E^C)^{1/2} \cdot (J^m + \Delta J^{Cb})^{1/2} \quad [8]$$

donde E^C es el módulo elástico del material compuesto y ΔJ^{cb} y J^m definen, respectivamente, los cambios de energía asociados al proceso de reforzamiento por puenteo de la grieta debido al refuerzo (MWCNTs) y a la extensión de la grieta en la matriz (K_{IC} de la matriz). Por un lado, hemos visto que E^C disminuye al introducir nanotubos, y por otro, los CNTs producen un refinamiento de la matriz durante el proceso de sinterización (Capítulo 2), disminuyendo d_{50} y AR_{50} desde 297 nm y 1,79 hasta 233 nm y 1,56 para los materiales monolítico y compuesto conteniendo 8,6 % vol. de MWCNTs, respectivamente (Tabla 2.3). Por tanto, es de esperar un valor de K_{IC} sólo debido a la matriz inferior en el material compuesto que en el monolítico, disminuyendo J^m en la ecuación [8]. Así, para aumentar K_{IC} el término ΔJ^{cb} debería ser mucho mayor que J^m y esto implicaría una unión mayor entre la matriz y los MWCNTs de la existente en los materiales desarrollados. A pesar de ello, es posible observar algunos ejemplos de mecanismos de reforzamiento por fibras como puenteo de grieta o arranque del nanotubo (Figura 5.4).

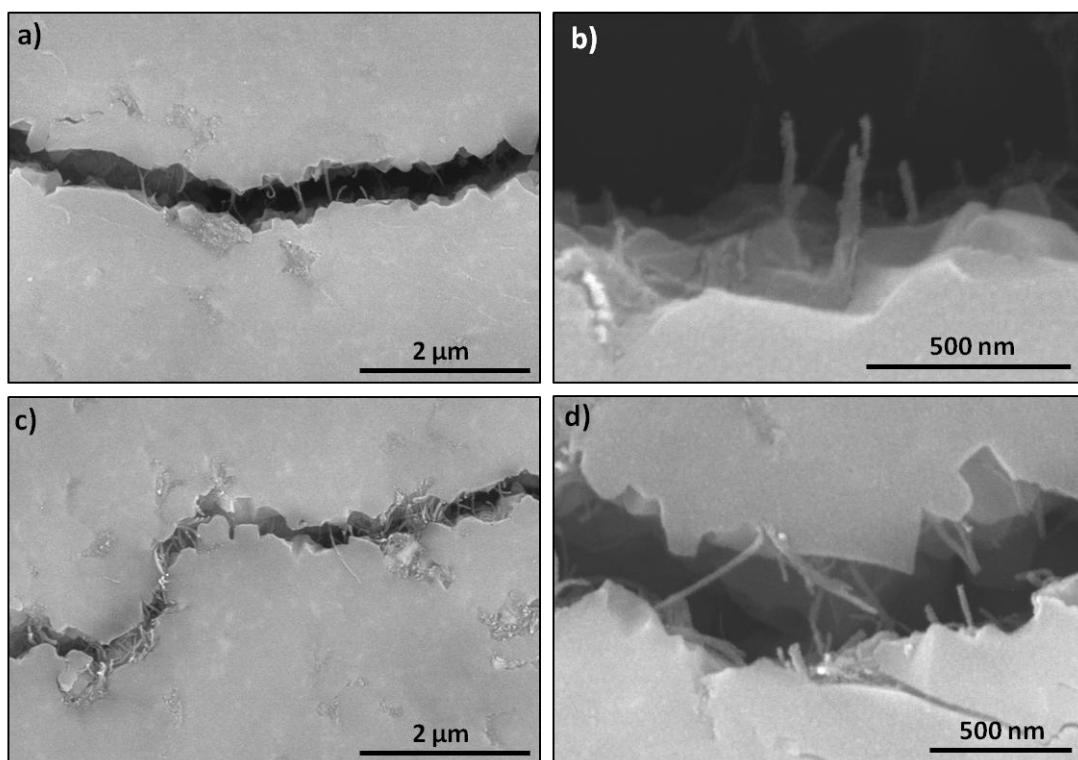


Figura 5.4. Micrografías de MEB en fractura de la grieta generada mediante indentación de los materiales compuestos conteniendo a) y b) 5,3 %, c) y d) 8,6 % volumen de MWCNTs mostrando algunos ejemplos de mecanismos de reforzamiento.

Wang y col.¹² observaron que los materiales de Al_2O_3 aumentaban considerablemente la resistencia al daño por contacto al introducirle 10 % vol. de SWCNTs. Para comprobar si efecto fenómeno tiene lugar en los materiales de Si_3N_4 /MWCNTs se realizaron ensayos de daño por contacto Hertziano. La Figura 5.5 muestra media indentación y la sección de corte bajo ella tras los ensayos a 2000 N en el material monolítico (Figura 5.5a) y en el compuesto de Si_3N_4 /5,3 % vol. MWCNTs (Figura 5.5b). En ambos casos se observaron la formación de grietas circulares en la superficie indentada, en mayor número y más irregulares en el material compuesto, las cuales penetran hacia el interior desarrollando las clásicas grietas cónicas. Sin embargo, el empleo de iluminación Nomarski muestra que en el material compuesto existe una zona de daño cuasi-plástico bajo la zona de contacto (Figura 5.5b y c) que aumentaría la resistencia al daño por contacto con respecto al material monolítico. Este fenómeno es similar al que sucede en materiales cerámicos policristalinos con microestructuras heterogéneas de granos grandes.³⁸

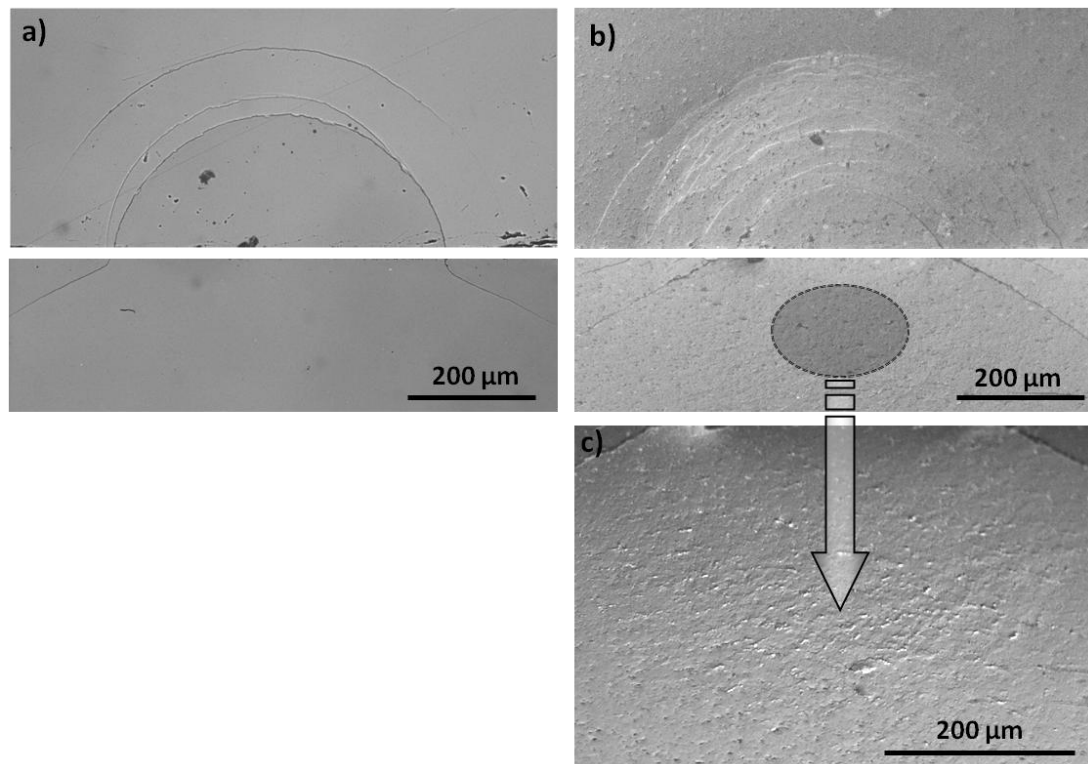


Figura 5.5. Micrografías ópticas con iluminación Nomarski de la superficie indentada a 2000 N (superior) y bajo ésta en sección (inferior) en los materiales: a) monolítico y b) y c) compuesto conteniendo 5,3 % vol. de MWCNTs.

Cuando se analiza esta zona a mayores aumentos se aprecia la formación de múltiples defectos con una determinada orientación (Figura 5.6a) y la generación de microgrietas al deslizarse transversalmente los bordes de grano que contienen nanotubos. Este proceso lleva consigo la desunión de la intercara nanotubo/matriz (Figura 5.6b) y un gasto energético que reduce el tamaño de las macrogrietas (grietas cónicas en Figura 5.5a). El aumento en la resistencia al daño por contacto al incorporar MWCNTs puede ser muy útil en aplicaciones sujetas al contacto bajo carga, como rodamientos, componentes de desgaste, etc.

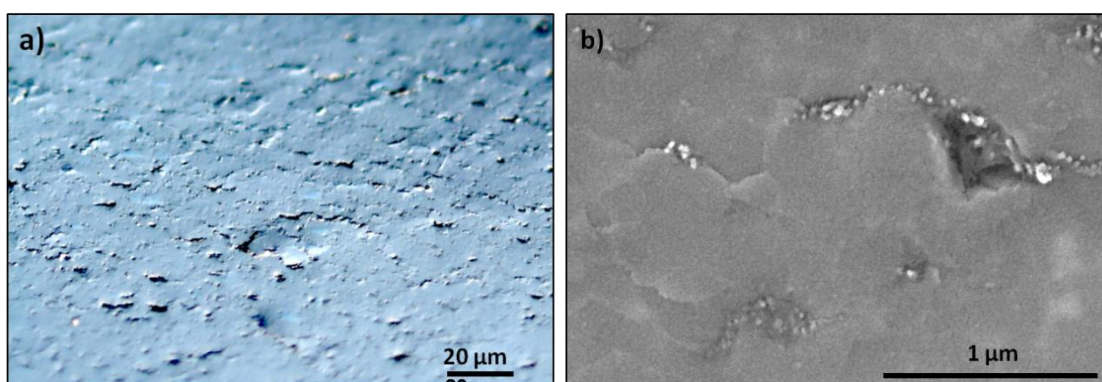


Figura 5.6. Micrografías a) óptica con iluminación Nomarski y b) de MEB de la zona de daño cuasi-plástico bajo la zona de indentación a 2000 N del material $\text{Si}_3\text{N}_4/5,3\%$ vol. MWCNTs.

5.3.2. Materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$: efecto de la funcionalización de los MWCNTs

Las funcionalizaciones de CNTs se utilizan habitualmente para mejorar el grado de dispersión y, en ocasiones, también para aumentar la interacción entre los nanotubos y la matriz, fortaleciendo su unión. Con el fin de aumentar esta interacción, en esta Tesis Doctoral se ha buscado generar cierta rugosidad superficial en los nanotubos, bien oxidándolos bien recubriéndolos con materiales compatibles con la matriz cerámica, para mejorar el anclaje nanotubo-matriz. De hecho, existen estudios que indican que cuanto más lisa sea la superficie del nanotubo menor es la capacidad de transferencia de carga con la matriz.³⁹ La Figura 5.7a muestra las curvas de carga-penetración en función del tipo

de funcionalización. Todos los materiales conteniendo MWCNTs funcionalizados presentan un comportamiento similar, con menores deformaciones que las sufridas por el material de referencia sin funcionalizar. Los valores de E_{ID} a partir de estas curvas (Figura 5.7b) indican que las funcionalizaciones aumentan su valor por encima de 300 GPa (238 GPa para el material sin funcionalizar), lo que supone un incremento del 30 %, aunque todavía está ligeramente por debajo (14 %) del módulo de elasticidad del Si_3N_4 .

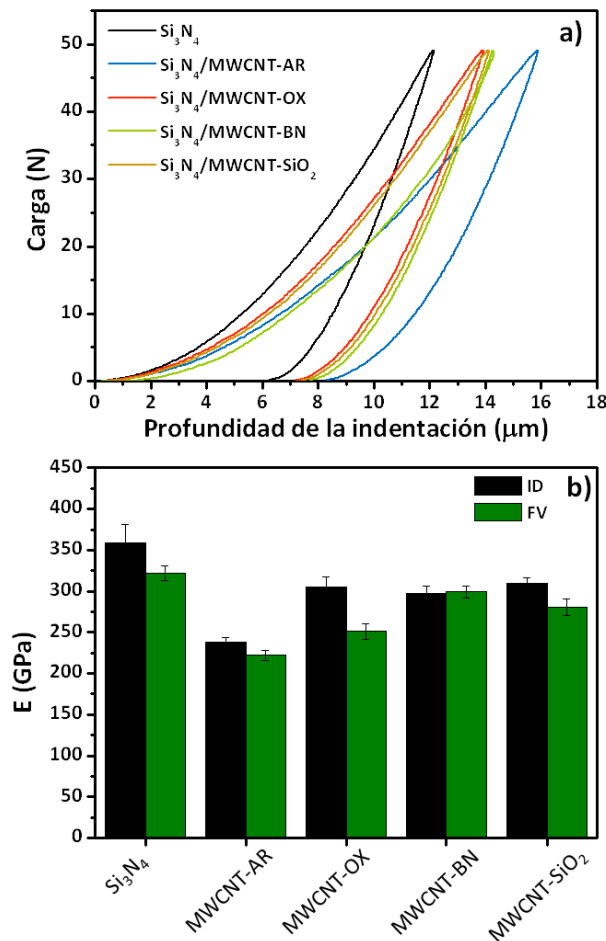


Figura 5.7. a) Curvas de carga-penetración y b) módulo de elasticidad (E) calculado a partir de éstas (ID) y de la frecuencia de vibración (FV) en función del tipo de funcionalización de los nanotubos.

Cuando se utiliza la técnica de medida de la frecuencia de vibración también se observa el efecto beneficioso de las funcionalizaciones, con aumentos en E_{FV} entre el 13 y el 35 % respecto del material de referencia con MWCNT-AR (Figura 5.7b). En este caso se

observan diferencias en función del tipo de funcionalización, alcanzando un máximo de 299 GPa para nanotubos recubiertos con BN. Este valor está sólo un 7 % por debajo del Si_3N_4 monolítico (322 GPa). Utilizando de nuevo la ecuación [7] se ha estimado el valor de E_f en los materiales compuestos conteniendo nanotubos funcionalizados, aumentando hasta 131 GPa, aunque todavía está lejos del supuesto valor de los MWCNTs. En todo caso los resultados confirmarían que las funcionalizaciones aumentan considerablemente el anclaje mecánico entre el nanotubo y la matriz.

La evolución de la dureza presenta una tendencia similar a la de E (Figura 5.8a), aumentando hasta valores de 18,2 GPa en $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT-SiO}_2$ que corresponde a un incremento del 46 % respecto al obtenido en el material compuesto de referencia. El anclaje más efectivo entre el nanotubo y la matriz ha permitido recuperar prácticamente los valores del material monolítico. Sin embargo, para incrementar los valores de E y H sería necesario mejorar los procesos de funcionalización para que aumente la unión entre ambos componentes y disminuir también el deslizamiento en borde de grano.

Un claro ejemplo del papel de las funcionalizaciones en la mejora de las propiedades mecánicas es la evolución de K_{IC} (Figura 5.8b). Si consideramos los valores obtenidos empleando E_{ID} se observa que K_{IC} aumenta en este orden $\text{MWCNT-AR} < \text{MWCNT-OX} < \text{MWCNT-BN} < \text{MWCNT-SiO}_2$ desde $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ del material de referencia hasta $7,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en el que contiene nanotubos recubiertos con SiO_2 , incrementándose en un 70 %. Además mejora el valor del Si_3N_4 ($K_{IC} = 6,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) en un 20 %. También los MWCNT-BN ($6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dan lugar a valores superiores al del material monolítico. Al utilizar los módulos de elasticidad determinados mediante la frecuencia de vibración la tendencia es similar aunque los materiales con MWCNTs recubiertos presentan valores similares al Si_3N_4 ($5,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Por tanto, parece que los nanotubos recubiertos interactúan más eficientemente con la matriz aportando un mayor carácter reforzante. Es importante destacar que d_{50} y AR_{50} son muy parecidas en los materiales compuestos, por lo que el efecto del aumento de K_{IC} sólo se explicaría por el refuerzo producido por los nanotubos.

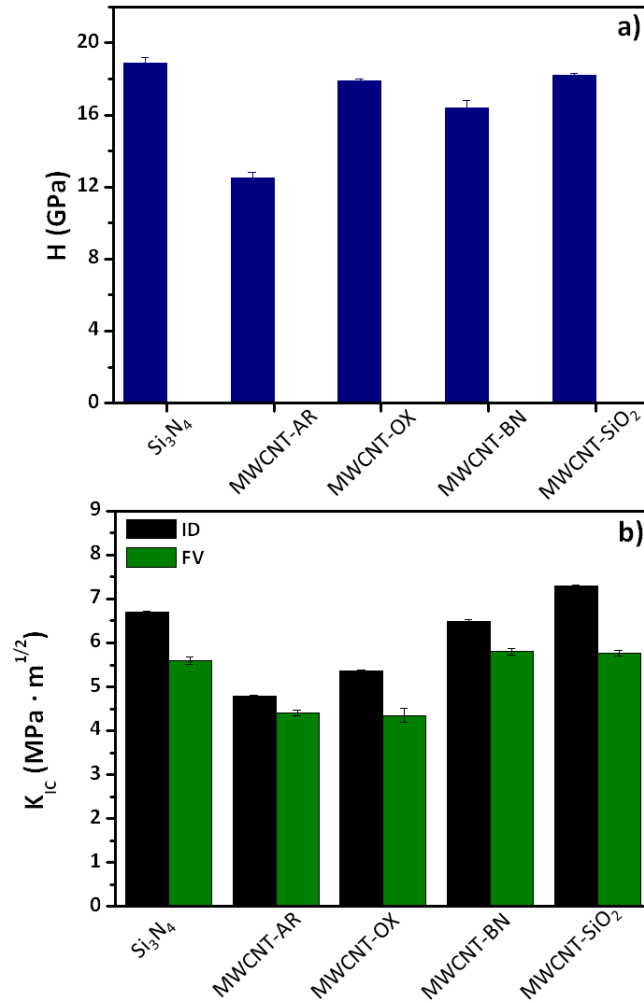


Figura 5.8. a) Dureza (H) y b) tenacidad (K_{IC}) calculada a partir de los datos de E obtenidos por ID y FV, en función del tipo de funcionalización de los nanotubos.

De hecho, las grietas generadas con la indentación Vickers a 196 N son más cortas en el caso de los materiales compuestos que contienen nanotubos recubiertos, con una disminución en la longitud del 20 y el 30 % para MWCNT-BN y MWCNT- SiO_2 , respectivamente, comparando con el material monolítico, y de hasta el 35 y el 50 %, respectivamente, si se comparan con el material conteniendo nanotubos sin funcionalizar (Figura 5.9).

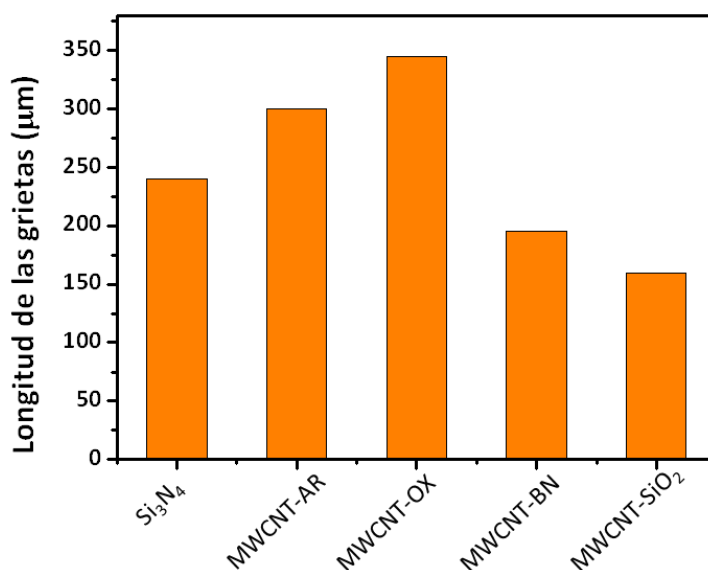


Figura 5.9. Longitud de las grietas generadas en la indentación Vickers a 196 N en función del tipo de funcionalización de los nanotubos.

Padture⁴⁰ ha propuesto que el mecanismo de puenteo en este tipo de materiales compuestos debe de ser ligeramente diferente al que sucede en aquellos que contienen fibras o *whiskers*. En éstos, la intercara entre la matriz y el refuerzo se desune cuando la grieta se propaga, de forma que la fibra puentea a la grieta y es extraída de la matriz cuando la grieta avanza. En el caso de materiales con CNTs, éstos, que se sitúan retorcidos en borde de grano, comienzan a desenroscarse y a estirarse poco a poco por efecto de la propagación de la grieta dando lugar a puentes de nanotubos estirados que pueden eventualmente ser arrancados una vez la grieta les sobrepase. De hecho, la Figura 5.10a muestra tubos estirados puenteando la grieta y otros doblados o retorcidos que no contribuyen a evitar la propagación de la grieta. Este efecto del estiramiento de los nanotubos se ve claramente en las micrografías de los materiales con MWCNT-BN (Figura 5.10c y d) formando puentes de hasta 1 µm que tienen un efecto reforzante. La separación de estos puentes una vez la grieta progresa se observa en la Figura 5.9e en materiales de Si₃N₄/MWCNT-SiO₂.

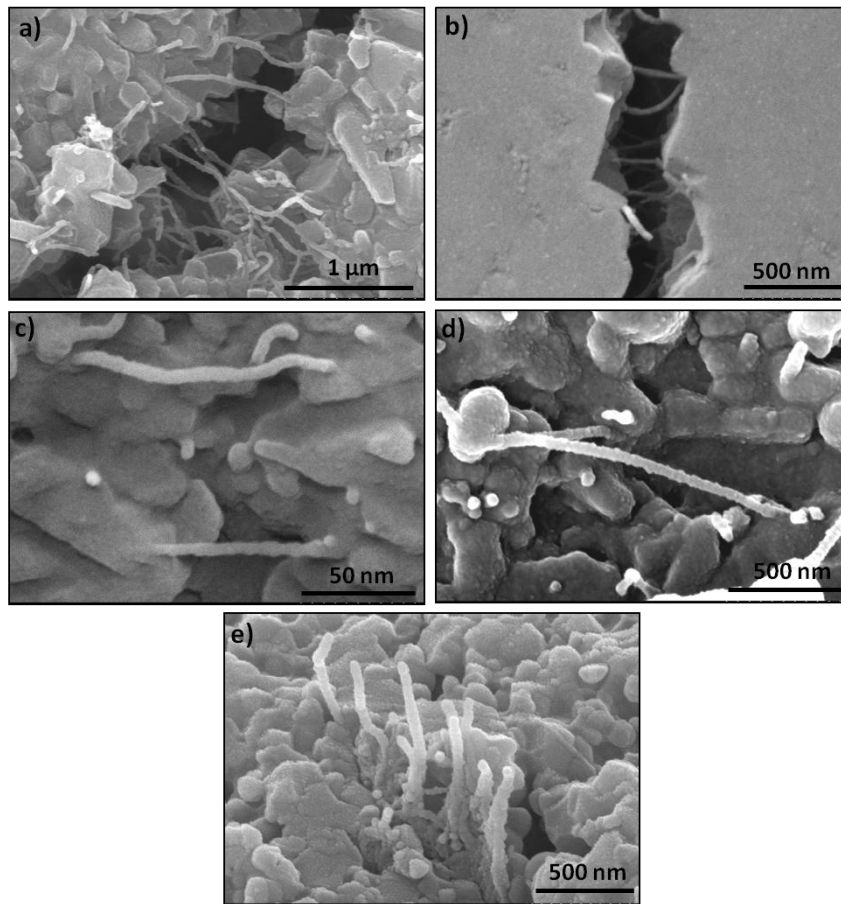


Figura 5.10. Micrografías de MEB de la fractura de los materiales conteniendo: a) y b) MWCNT-OX, c) y d) MWCNT-BN y e) MWCNT-SiO₂.

5.4. Conclusiones

- i) El módulo de elasticidad y la dureza del Si₃N₄ disminuyen al introducir MWCNTs debido a la especial microestructura que desarrollan la cual favorece el deslizamiento en borde de grano, y a una insuficiente unión nanotubo-matriz. Esta débil unión junto con el refinamiento de la matriz provocan que la tenacidad también decrezca con el contenido en nanotubos.
- ii) Los materiales compuestos presentan una mayor resistencia al daño por contacto lo que les permitiría ser utilizados en aplicaciones sujetas al contacto bajo carga.
- iii) Los procesos de funcionalización de los MWCNTs aumentan considerablemente el anclaje mecánico entre el nanotubo y la matriz, incrementando la transferencia de

carga entre ellos y mejorando las propiedades mecánicas con respecto a los materiales con nanotubos sin funcionalizar.

- iv) Los nanotubos recubiertos actúan como puentes de grietas de forma más efectiva, aumentando K_{IC} no sólo respecto del material compuesto de referencia sino también respecto del Si_3N_4 monolítico.

5.5. Referencias

1. S. H. Lee, D. H. Lee, S. O. Kim, "Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene," *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011), 1338.
2. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, S. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single walled carbon nanotubes and their mechanical properties," *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 5552.
3. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, "Young's modulus of singlewalled nanotubes," *Phys. Rev. B. Cond.*, 58 (1998), 14013.
4. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, T. F. Kelly, S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, 287 (2000), 637.
5. M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, 381 (1996), 678.
6. A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset (1998) "Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part I: Influence on the Fe content on the synthesis of powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14] 1995-2004 (1998).
7. C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, "Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: Influence on the Fe content on the synthesis of powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14] 2005 (1998).
8. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. L. Wan, A. K. Mukherjee, "Single-Wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-Based Nanocomposites," *Nat. Mater.*, 2 38-42 (2003).
9. J. Sun, L. Gao, W. Li, "Colloidal Processing of Carbon nanotubes/Alumina Composites," *Chem. Mater*, 14 5169 (2002).

10. J. P. Fan, D. Q. Zhao, M. S. Wu, Z. N. Su, J. Song, "Preparation and Microstructure of Multi-Walled Carbon Nanotube Toughened Al_2O_3 Composite," J. Am. Ceram. Soc., 89 750-753 (2006).
11. M. Estili, A. Kawasaki, "An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions," Scrip. Mater., 58 [10] 906-909 (2008).
12. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka. "Contact-Damage-Resistant Ceramic/Single-Wall Carbon Nanotubes and Ceramic/Graphite Composites," Nature Mater., 3 [8] 539-544 (2004).
13. J. Sun, L. Gao, X. Jin, "Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes," Ceram. Int., 31 (2005), 893.
14. S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, E. J. Yadlowsky, "Pressureless sintering of carbon nanotubes Al_2O_3 composites," J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010), 1373.
15. N. Garmendia, S. Grandjean, J. Chavalier, C. A. Diaz, R. Torrecillas, I. Obieta, "Zirconia-multi walled carbon nanotubes dense nanocomposites with an unusual balance between crack and ageing resistance," J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011), 1009.
16. M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, G. Bonnefont, G. Fantozzi, "Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties," J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011), 2691.
17. Q. Huang, L. Gao, J. Sun, "*Effect of adding Carbon nanotubes on microstructure, phase transformation, and mechanical properties of BaTiO_3 Ceramics*," J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005), 3515.
18. J. Wang, H. Kou, X. Liu, Y. Pan, J. Guo, "Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes," Ceram. Int., 33 (2010), 719.
19. R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu, "Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic," J. Mater. Sci., 33 (1998), 5243.
20. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. L. Wan, A. K. Mukherjee, "Single-Wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-Based Nanocomposites," Nat. Mater., 2 38-42 (2003).

21. A. Duszová, J. Dusza, K. Tomaseki, G. Blugan, J. Kuebler, "Microstructure and properties of carbon nanotubes zirconia composite," J. Eur. Ceram. Soc., 28 (2008), 1023.
22. A. Mukhopadhyay, B. T. T. Chu, M. L. H. Green, R. I. Todd, "Understanding the mechanical properties of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in alumino borosilicate glass ceramic," Acta Mater., 58 (2010), 2685.
23. D. Lahiri, V. Singh, A. Benaduce, S. Seal, L. Kos, A. Agarwal, "Boron nitride nanotube reinforced hydroxyapatite composite: Mechanical and tribological performance and *in-vitro* biocompatibility to osteoblasts," J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 4 (2011), 44.
24. C. Balazsi, F. Weber, Z. Kover, Z. Shen, Z. Konya, Z. Vertesy, L. P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, "Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements," Curr. App. Phys., 6 (2006), 124.
25. S. Pasupuleti, R. Peddetti, S. Santhanam, K. Jen, Z. Wing, M. Hecht, J. P. Halloran, "Toughening behavior in a carbon nanotubes reinforced silicon nitride composite," Mater. Sci. Eng. A, 491 (2008), 224.
26. E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, E. Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Prima, Z. Munir, J. Garay, E. V. Barrera, "Engineered nanostructures for multifunctional single-walled carbon nanotubes reinforced silicon nitride nanocomposites," J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008), 3129.
27. K. E. Amin, "Toughness, hardness and wear," Engineering Material Handbook 4, Ceramics and Glasses, ASM International (1991).
28. W. C. Olivier, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," J. Mater. Res., 7 (1992), 1564.
29. I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric problem for a punch of arbitrary profile," Int. J. Eng. Sci., 3 (1965), 45.
30. E. Volterra, "Dynamics of vibrations," Merril Books (1965).
31. A. S. Nowick, B. S. Berry, "Anelastic relaxation in crystalline solids," Acad. Press. (1972).
32. J. C. Glandus, P. Boch, M. Malaise, "Mécanique, electricité," 300, 26 (1974).

33. P. Miranzo, J. S. Moya, "Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method," *Ceram. Int.*, 10 (1984), 147.
34. F. Guibertau, N. P. Padture, B. R. Lawn, "Effect of grain size on Hertzian contact damage in alumina," *J. Amer. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 1825.
35. S. Cui, I. A. Kinloch, R. J. Young, L. Noé, M. Monthieux, "The effect of stress transfer within double-walled carbon nanotubes upon their ability to reinforce composites," *Adv. Mater.*, 21 (2009), 3591.
36. F. Mammeri, E. Bourhis, L. Rozesw, C. Sanchez, "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials," *J. Mater. Chem.*, 15 (2005), 3783.
37. P. F. Becher, "Microstructural design of toughened ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 255.
38. B. R. Lawn, "Indentation of ceramics with spheres: A century after Hertz," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 1977.
39. S. Wang, "Role of structure and morphology in the elastic modulus of carbon nanotubes composites," *J. Mater. Sci.*, 43 (2008), 5837.
40. N. P. Padture, "Multifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes," *Adv. Mater.*, 21 (2009), 1767.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

6.1. Introducción

La tribología, término que procede del griego *tribos* que significa “frotar o rozar”, es la ciencia que estudia la interacción entre superficies en movimiento, englobando los conceptos de fricción, desgaste y lubricación.

La *fricción* es la fuerza que opone un cuerpo al movimiento de otro cuando éstos están en contacto. Su cuantificación viene expresada por el coeficiente de fricción (μ), el cual es adimensional y no es inherente al material sino que su valor depende de cada par de materiales en contacto denominados cuerpo y contracuerpo o primer y segundo cuerpo. Además, depende de varios factores como la temperatura y la presión, siendo de especial importancia la rugosidad superficial inicial ya que la fricción está controlada por las interacciones microscópicas entre ambas superficies.¹ El *desgaste* es la pérdida de materia de la superficie de un cuerpo debido a la acción mecánica que sufre al estar en contacto y en movimiento frente a un sólido, un líquido o un gas. En el caso en que ambos cuerpos en contacto sean sólidos, la pérdida de material se produce normalmente en ambas superficies. Este desgaste superficial produce pequeñas partículas, las cuales se sitúan entre las superficies en contacto dando lugar al tercer cuerpo que juega un papel determinante en el transcurso de los ensayos tribológicos.² Así, dependiendo de factores tales como la composición, tamaño o morfología de las virutas, el sistema puede ser lubricado y/o protegido frente al desgaste, o por el contrario aumentar la fricción y el desgaste de las superficies por un efecto abrasivo de las virutas.³ Este tercer cuerpo puede ser también aportado al tribosistema externamente en forma de lubricante o en forma de partículas abrasivas.

Durante el transcurso de un ensayo tribológico pueden tener lugar uno o varios mecanismos de desgaste, diferenciándose entre *adhesión*, *abrasión*, *fatiga superficial*, *reacciones triboquímicas* y *triboelectrificación*.⁴ El mecanismo de *adhesión* se debe a las irregularidades de las superficies en contacto donde, por efecto de las altas presiones locales, se producen deformaciones elastoplásticas y, posteriormente, adhesión entre las asperezas en contacto. El desgaste por *abrasión* requiere que partículas duras o asperezas sean forzadas a desplazarse a lo largo de la superficie de uno de los cuerpos dando lugar a

la formación de surcos e incisiones en el material. El desgaste por *fatiga superficial* se debe a la existencia de ciclos de carga que producen la formación de grietas en el material, las cuales se pueden propagar y provocar su fallo. El mecanismo de desgaste por *reacciones triboquímicas* se produce por la formación y eliminación de capas de reacción sobre las superficies en contacto las cuales se han generado por reacción con el medio. Por último, el desgaste por *triboelectrificación* consiste en que los materiales se cargan eléctricamente por efecto de la fricción pudiendo conducir a la rotura dieléctrica del material al relajar la energía de polarización almacenada.⁵

Como se mencionó en la introducción de esta memoria, el desarrollo de nuevos motores de inyección directa de gasolina (GDI, Figura 6.1), con menores consumos de combustible y de emisiones nocivas que los motores convencionales,⁶ requieren de nuevos materiales con propiedades tribológicas mejoradas que puedan soportar las exigentes condiciones de operación de elevadas presiones y baja lubricación.⁷ En este sentido, los materiales cerámicos avanzados pueden ser unos excelentes candidatos para solucionar estos problemas y, de entre ellos, destaca el Si_3N_4 por su buena respuesta termomecánica y tribológica.^{8,9} Por otra parte la incorporación de CNTs podría potenciar la autolubricación del material. Así, la adición de CNTs a matrices poliméricas¹⁰ y metálicas¹¹ ha mejorado su comportamiento tribológico debido al efecto lubricante de los CNTs. Sin embargo, existen pocos trabajos en materiales cerámicos y los existentes se han centrado casi exclusivamente en los materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$.¹²⁻¹⁴ En concreto, se ha comprobado que la adición de CNTs reduce en términos generales la fricción y el desgaste de estos materiales compuestos alrededor de un 40 % y un 60 %, respectivamente, en comparación con el material monolítico de Al_2O_3 para ensayos con configuración bola-placa en seco y cargas de 25 N, aunque los resultados dependen en gran medida de la dispersión de los CNTs. En cuanto a los materiales basados en Si_3N_4 , antes de la realización de esta Tesis Doctoral sólo se había publicado un trabajo en el cual se estudió el comportamiento tribológico de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ con un contenido de nanotubos de hasta un 3 % en peso, realizando ensayos bola-placa en seco y a baja carga (5 N).¹⁵ Los resultados mostraron un ligero descenso en la fricción con el contenido en nanotubos, mientras que el desgaste de los materiales compuestos

aumentó en un orden de magnitud con respecto al material de referencia por la presencia de aglomerados de nanotubos.

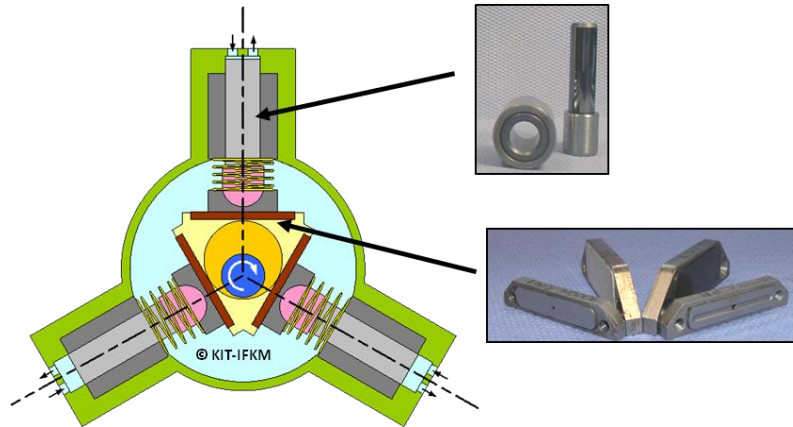


Figura 6.1. Esquema de un motor de inyección directa de gasolina. Las fotografías muestran algunos componentes metálicos donde la fricción y el desgaste son más acusados. Figura cortesía de C. Pfister, Institute for Reciprocating Engines (KIT), Alemania.

Con anterioridad a este trabajo, Hyuga y col.^{16,17} mostraron que la adición de fibras cortas de carbono a la matriz de Si_3N_4 mejoraba la respuesta tribológica tanto en seco como en agua. Comparado con estas fibras, los CNTs, con tamaño nanométrico y mayor cristalinidad, podrían presumiblemente reducir el tamaño de defecto en el material compuesto, disminuir el contenido necesario para la percolación eléctrica y aumentar la resistencia a la oxidación.

Por tanto, considerando el potencial de los CNTs, la casi inexistente información sobre su efecto en materiales de Si_3N_4 y su posible aplicación en motores GDI se han propuesto los siguientes objetivos:

- i) Estudio del coeficiente de fricción y del comportamiento frente al desgaste de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ en condiciones de operación similares a las de los motores GDI, es decir, elevadas presiones de contacto y lubricación con isooctano como sustituto de la gasolina.

- ii) Estudio de los mecanismos de desgaste y análisis del papel desempeñado por los CNTs en el comportamiento tribológico variando el contenido de nanotubos y el tipo de funcionalización.

6.2. Procedimiento experimental

Los ensayos tribológicos fueron llevados a cabo en un tribómetro (SRV tester, Optimol) utilizando una configuración bola-placa con movimiento recíproco lineal (Figura 6.2). Como placas se seleccionaron los materiales compuestos de Si_3N_4 con contenidos de MWCNTs de 0 a 8,6 % en volumen. Además, se ensayaron placas con un contenido fijo de 5,3 % vol. de MWCNTs variando el tipo de funcionalización de los nanotubos. Todas las placas fueron previamente pulidas hasta alcanzar rugosidades por debajo de $0,01 \mu\text{m}$. Como contracuerpo se utilizaron bolas de Si_3N_4 comerciales con un diámetro de 10,32 mm (SN101C, Saint Gobain). Los ensayos se realizaron bajo condiciones de lubricación con isooctano, el cual se seleccionó como sustituto de la gasolina, a temperaturas entre 20-25 °C y una humedad relativa del 50-52 %. Para asegurar el completo mojado entre la bola y la placa, el isooctano fue incorporado durante todo el ensayo mediante un sistema continuo de goteo. Los ensayos se llevaron a cabo con una frecuencia de oscilación de 20 Hz, longitud recorrida por la esfera en un ciclo de 5,0 mm, lo que da una velocidad lineal de $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y tiempo de ensayo de 1 hora con una distancia total de deslizamiento de 360 m. Se aplicaron cargas normales de 50, 100 y 200 N que correspondieron a presiones Hertzianas al inicio de los ensayos entre 2,0 y 3,4 GPa. Se realizaron al menos 3 ensayos para cada condición experimental.

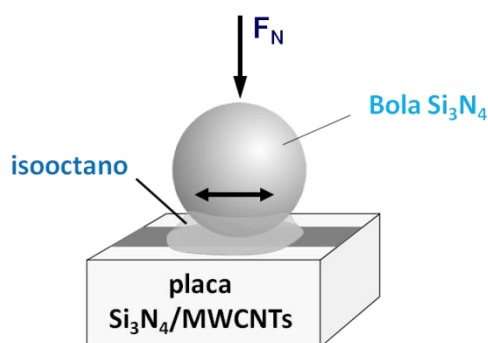


Figura 6.2. Esquema de la configuración bola-placa con movimiento recíproco lineal empleada en los ensayos tribológicos.

El coeficiente de fricción fue continuamente registrado por el equipo durante todo el ensayo, estimando el coeficiente estacionario (μ_{es}) en el intervalo entre 250 y 350 m. El desgaste lineal de las placas, W_{lplaca} , fue calculado mediante la medida de profundidad de la huella utilizando un perfilómetro, mientras que el de las bolas, W_{lbola} , se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$W_{lbola} = \frac{1}{2} \left(D - \sqrt{D^2 + d^2} \right) \quad [1]$$

donde D y d son los diámetros de la bola y de la huella de desgaste, respectivamente. El volumen de desgaste (W_v) y la velocidad de desgaste (W_R) tanto para la placa como para la bola fueron calculados según las siguientes expresiones:¹⁸

$$W_{vbola} = \pi \frac{D}{2} W_{lbola}^2 - \frac{\pi}{3} W_{lbola}^3 \quad [2]$$

$$W_{vplaca} = \pi \frac{d^2}{8} W_{lplaca} + \Delta x \frac{2}{3} d W_{lplaca} \quad [3]$$

$$W_{Rbola} = \frac{W_{vbola}}{F_N \cdot s} \quad [4]$$

$$W_{Rplaca} = \frac{W_{vplaca}}{F_N \cdot s} \quad [5]$$

donde Δx es la longitud recorrida por la esfera en un ciclo, F_N es la fuerza normal y s la distancia total recorrida.

Las presiones de contacto aparente, P_{cont} , fueron calculadas para cada condición al final de cada ensayo empleando la siguiente ecuación:

$$P_{cont} = \frac{4 F_N}{\pi d^2} \quad [6]$$

Las huellas de desgaste de las muestras fueron caracterizadas mediante MEB. Además, el efecto de los nanotubos en el comportamiento tribológico fue analizado

mediante la relación de áreas I_D/I_G de los espectros de micro-Raman adquiridos en el centro y en los extremos de las huellas de desgaste de los materiales ensayados, utilizando como blanco la superficie pulida sin ensayar.

6.3. Resultados

6.3.1. Materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs: efecto del contenido de MWCNTs sin funcionalizar

La Figura 6.3 muestra la evolución de μ de los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs en función del contenido de nanotubos y de la carga aplicada.

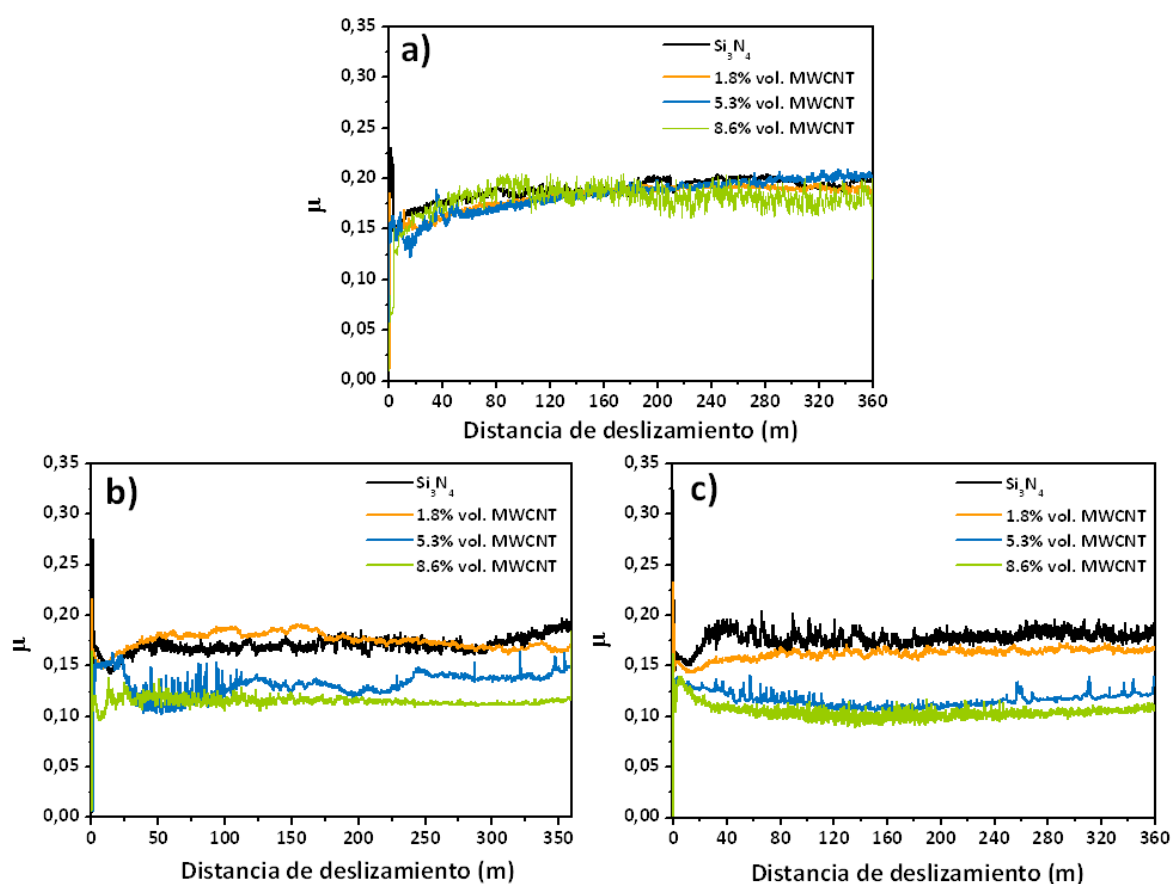


Figura 6.3. Evolución del coeficiente de fricción (μ) en función de la distancia de deslizamiento y del contenido en MWCNTs para cargas de a) 50 N, b) 100 N y c) 200 N.

En los primeros instantes de los ensayos los valores de μ aumentan debido al contacto de las asperezas entre los cuerpos. Una vez se acomodan éstas, el coeficiente de fricción disminuye y se estabiliza, manteniéndose prácticamente constante hasta la finalización del ensayo. Para cargas de 50 N (Figura 6.3a), la evolución de μ de los diferentes materiales ensayados es muy similar, con valores de μ_{es} en torno a 0,18-0,19 (Figura 6.4), y no se aprecia una influencia notable de los MWCNTs en el tribosistema. Si acaso, la señal de μ fluctúa más al aumentar el contenido de CNTs. Por otra parte, los valores de μ_{es} son significativamente menores que los obtenidos en condiciones en seco ($\mu_{es} > 0,80$) o incluso empleando agua como medio lubricante ($\mu_{es} \sim 0,60-0,70$) manteniendo constante el resto de las condiciones de ensayo.¹⁹ La lubricación es más efectiva empleando el isooctano, a pesar de que su viscosidad ($0,35 \times 10^{-3}$ Pa·s) es aproximadamente una tercera parte la del agua, ya que evita la aparición de reacciones triboquímicas.^{20,21} Al aumentar la carga por encima de 50 N comienzan a observarse diferencias apreciables con el contenido de MWCNTs tanto en la evolución de μ (Figura 6.3b y c) como en los valores de μ_{es} (Figura 6.4).

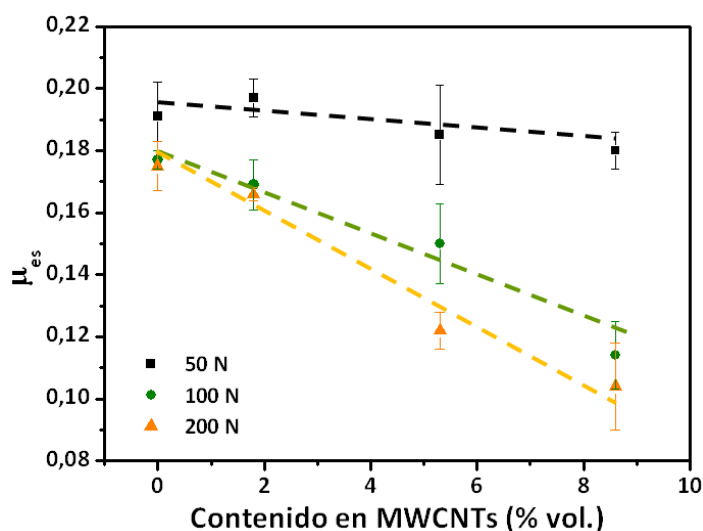


Figura 6.4. Coeficiente de fricción estacionario (μ_{es}) en función del contenido en MWCNTs y de la carga aplicada.

Mientras que la respuesta del material monolítico es muy similar con el aumento de la carga, con valores de $\mu_{es} \sim 0,18$, la incorporación de CNTs reduce progresivamente μ_{es} y

las curvas de evolución de μ se distancian a menores valores comparados con los del material de Si_3N_4 . Ambos efectos son potenciados por el contenido de MWCNTs y por el aumento de la carga y así, a 200 N, se produce una reducción de μ_{es} del 40 % para el material $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs respecto del material monolítico. Por tanto, parece que existe un límite de carga por encima del cual (> 50 N) los nanotubos comienzan a actuar como lubricantes sólidos mejorando la respuesta frente a la fricción de los materiales compuestos.

De hecho, si se observan las superficies de desgaste a la máxima carga se aprecia que en el material compuesto la superficie es mucho más lisa (Figura 6.5b) que la del material monolítico (Figura 6.5a), en consonancia con sus valores de μ_{es} .

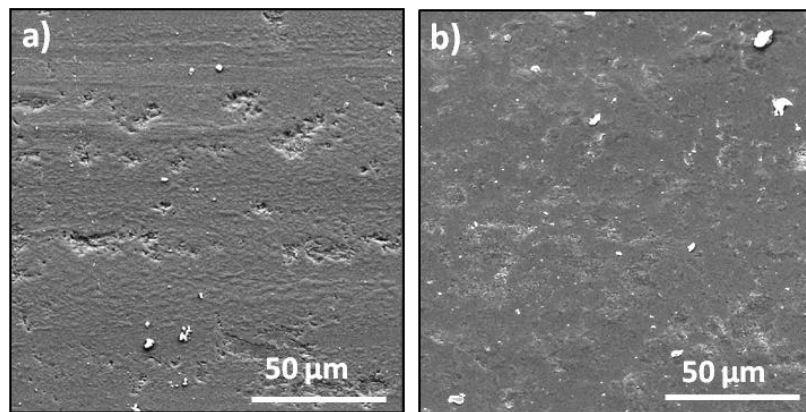


Figura 6.5. Micrografías de MEB de las huellas de desgaste de los materiales de a) Si_3N_4 y b) $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs tras los ensayos a 200 N.

Respecto al comportamiento frente al desgaste, la Figura 6.6 muestra el volumen de desgaste de las placas, W_{vplaca} , y la de las esferas, W_{vbola} , en función de la carga aplicada. W_{vplaca} presenta una relación casi inversamente proporcional con el contenido en MWCNTs para todas las cargas (Figura 6.6a). A 50 N, el material compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % en vol. MWCNTs tiene un valor de $W_{vplaca} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ que, comparado con el medido en el material monolítico ($11,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$), supone una mejora de la resistencia frente al desgaste del 80 %. A medida que la carga aumenta también lo hace W_{vplaca} aunque los materiales que contienen MWCNTs son un 50 % más resistentes al desgaste

que el material monolítico. Por otra parte, los contracuerpos muestran respuestas diferentes frente al desgaste que las placas (Figura 6.6b). Así, W_{vbola} no presenta cambios significativos con el contenido en nanotubos para cargas de 50 y 100 N. Sin embargo, a la máxima carga, las esferas ensayadas contra los materiales compuestos alcanzan un valor de W_{vbola} hasta un 60 % inferior que contra el material monolítico. De hecho, W_{vbola} a 200 N ($15,2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$) no aumenta y es el mismo que a 100 N cuando se ensayan las esferas frente al material con 8,6 % vol. de MWCNTs.

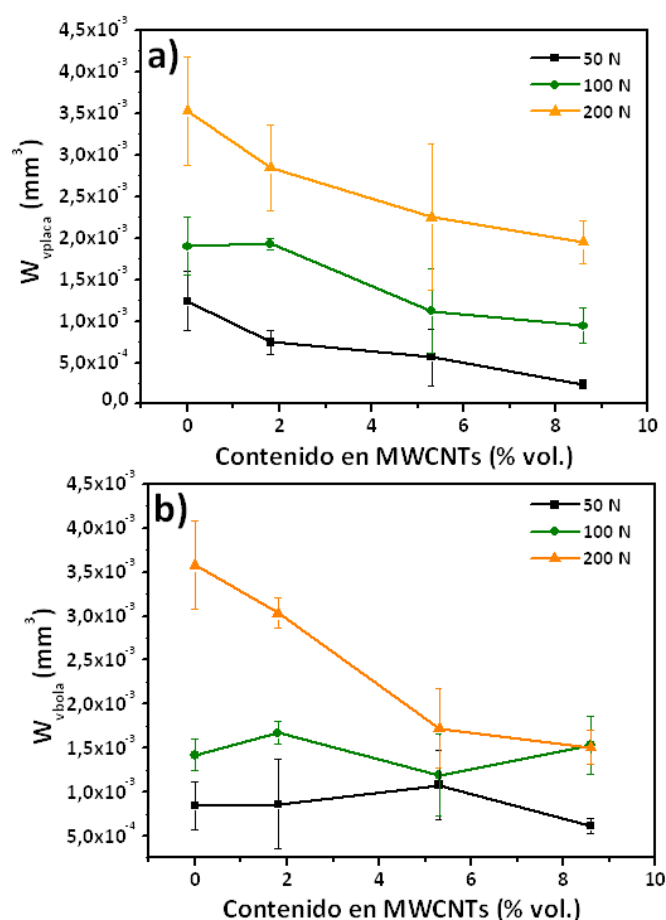


Figura 6.6. Volumen de desgaste de a) las placas (W_{vplaca}) y b) las bolas (W_{vbola}) en función del contenido en MWCNTs y de la carga aplicada.

Las velocidades de desgaste de las placas, W_{Rplaca} , y las bolas, W_{Rbola} , en función del contenido en nanotubos a diferentes cargas se representan en la Figura 6.7. Los bajos valores de W_R obtenidos para los diferentes materiales, todos ellos del orden de 10^{-8}

$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, corresponden a un proceso de desgaste suave donde el principal mecanismo de desgaste es el de microabrasión. El efecto beneficioso de la adición de los MWCNTs sobre el desgaste de las placas se muestra en la Figura 6.7a, con W_{Rplaca} disminuyendo en torno al 50-80 % a medida que el contenido de nanotubos aumenta. Sin embargo, no se observa una clara relación entre W_{Rbola} y el contenido en MWCNTs (Figura 6.7b), excepto a la máxima carga donde W_{Rbola} decrece un 50 % cuando se ensaya contra los materiales compuestos en comparación con los valores obtenidos frente al material monolítico.

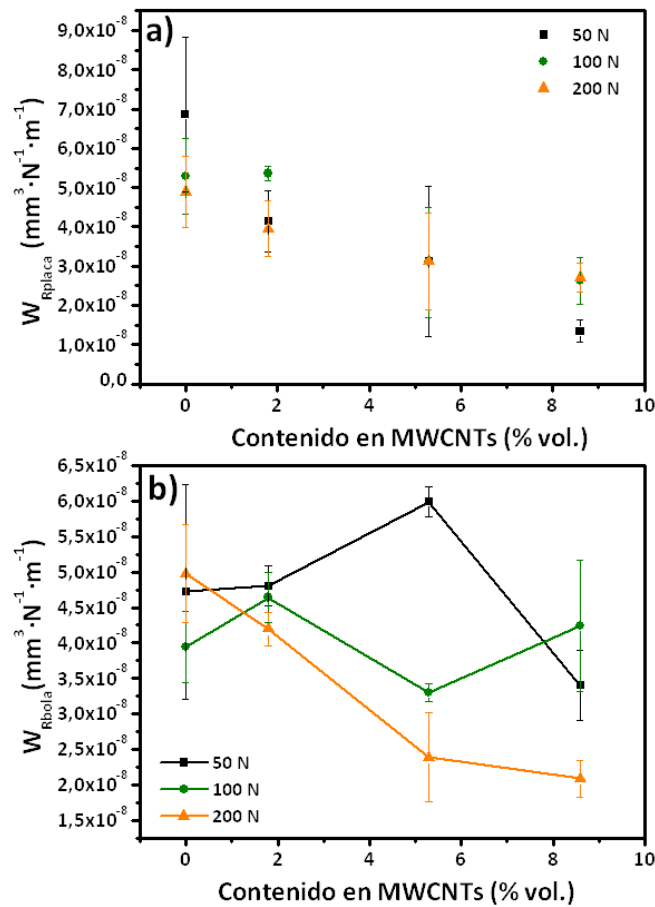


Figura 6.7. Velocidades de desgaste de a) las placas (W_{Rplaca}) y b) las bolas (W_{Rbola}) en función del contenido en MWCNTs para todas las cargas aplicadas.

Con el fin de estudiar más en detalle el papel de los MWCNTs durante el proceso de fricción se analizó mediante espectroscopia micro-Raman la relación I_D/I_G de los MWCNTs en diferentes zonas de la huella de desgaste (Figura 6.8) en función de la carga y del contenido de nanotubos (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Relación de áreas de I_D/I_G del espectro de micro-Raman en distintas localizaciones de la huella de ensayo en función del contenido en MWCNTs y de la carga aplicada.

Muestra	Carga (N)	Superficie sin ensayar	Centro de la huella	Extremo de la huella
Si ₃ N ₄ /1,8 % vol. MWCNTs	100	0,55	0,65	0,77
	200	0,55	0,64	0,85
Si ₃ N ₄ /8,6 % vol. MWCNTs	100	0,55	0,77	0,88
	200	0,55	0,70	0,99

Es importante recordar que un aumento de I_D/I_G significa una mayor degradación de la estructura de los MWCNTs y por tanto, su grafitización. La relación I_D/I_G aumenta en las zonas ensayadas comparado con el valor de referencia del material sin ensayar, y dentro de las huellas de desgaste es superior en el extremo que en el centro. Además, I_D/I_G aumenta con la carga y el contenido en MWCNTs.

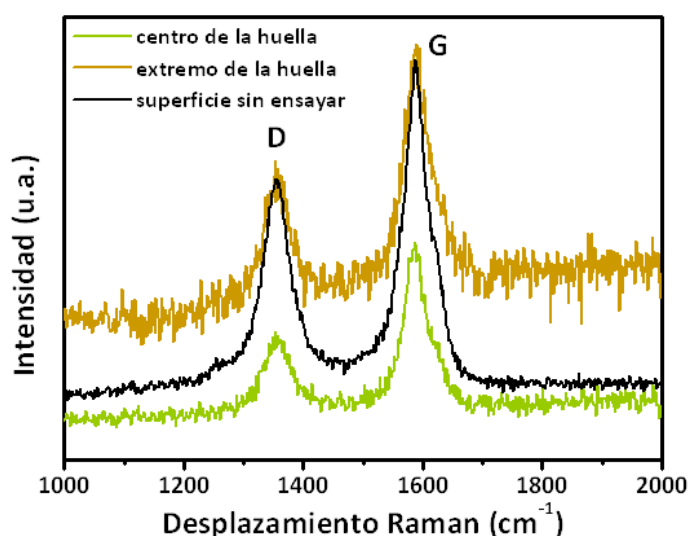


Figura 6.8. Espectro de micro-Raman de dos localizaciones diferentes de la huella de desgaste tras los ensayos a 200 N del material compuesto que contiene 8,6 % vol. de MWCNTs. Se incluye también como valor de referencia el de la superficie sin ensayar.

A tenor de estos resultados se puede deducir que al aumentar la presión de contacto se produce una progresiva grafitización de los nanotubos. Las micrografías de MEB de las huellas de desgaste del material conteniendo 8,6 % vol. de MWCNTs (Figura

6.9a) muestran algunos nanotubos que se mantienen sin sufrir daños aparentes y también acumulación de virutas de desgaste. Estas virutas están formadas por partículas de Si_3N_4 y CNTs arrancados que han sido aplastados y grafitizados, los cuales pueden actuar como lubricante sólido efectivo que progresivamente es desplazado hacia los extremos de la huellas donde se van acumulando (Figura 6.9b), como apoya el aumento de I_D/I_G en esa zona (Tabla 6.1). Por tanto, a bajas cargas, la presión de contacto no es suficiente para generar la formación de virutas que contengan partículas provenientes de los CNTs que actúen como lubricante sólido, provocando que el efecto de los MWCNTs sobre el μ_{es} sea prácticamente despreciable (Figura 6.4). Sin embargo, al incrementar la carga, las condiciones de fricción comienzan a ser más severas y el contenido de virutas gráficas aumenta, incrementando su efecto lubricante y reduciendo μ_{es} a medida que el contenido de MWCNTs es mayor.

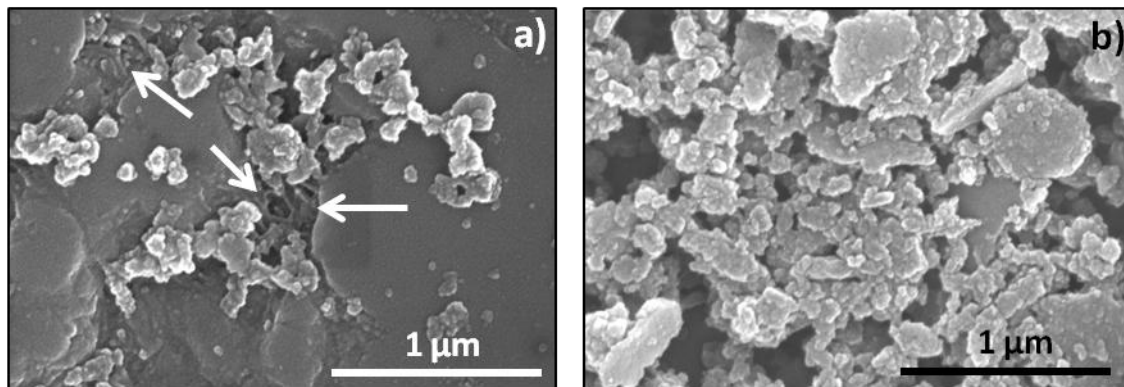


Figura 6.9. Micrografías de MEB en a) centro y b) extremo de las huellas de desgaste del material compuesto que contiene 8,6 % vol. de MWCNTs tras los ensayos a 100 N. Las flechas indican los MWCNTs.

La Figura 6.10 muestra las micrografías de MEB de las superficies de desgaste del material monolítico y de los materiales compuestos conteniendo 5,3 y 8,6 % vol. de MWCNTs a 50 y 200 N. De nuevo se observa que el mecanismo principal de desgaste es la microabrasión. A baja carga los materiales compuestos presentan una superficie de desgaste lisa con escasa presencia de virutas (Figura 6.10b y c), mientras que el material monolítico muestra sobre su superficie grandes áreas de virutas compactadas que forman casi una película continua (Figura 6.10a). Al aumentar las presiones de contacto, como

sucede en los ensayos a 200 N, los materiales compuestos desarrollan también esa película de virutas la cual comienza a agrietarse (Figura 6.10e y f) y en algunos casos a levantarse. En el caso del material monolítico, esta capa es inestable y se elimina de la superficie aumentando el volumen de desgaste (Figura 6.10d).

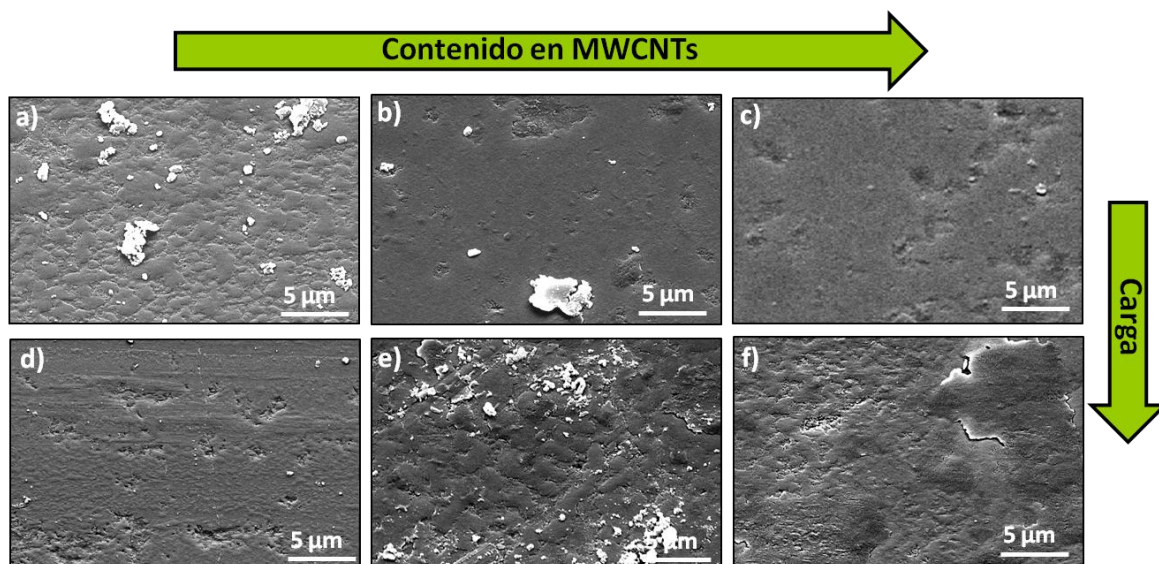


Figura 6.10. Micrografías de MEB de las superficies de las huellas de desgaste a 50 N de a) Si_3N_4 , b) $\text{Si}_3\text{N}_4/5,3$ % vol. MWCNTs y c) $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs y a 200 N de d) Si_3N_4 , e) $\text{Si}_3\text{N}_4/5,3$ % vol. MWCNTs y f) $\text{Si}_3\text{N}_4/8,6$ % vol. MWCNTs.

Basándonos en estos resultados, queda patente el papel decisivo que juegan los nanotubos en la respuesta tribológica, tanto en la fricción como en la resistencia al desgaste, de los materiales compuestos. La mejora de la resistencia al desgaste de éstos comparado con el material monolítico no puede ser explicada mediante las propiedades macromecánicas teniendo en cuenta que éstas no mejoran con la incorporación de los MWCNTs, como se explicó en el capítulo 5. En todo caso, estas propiedades no tienen un gran efecto en tribosistemas donde se usan lubricantes y que presentan bajos valores de velocidad de desgaste, a diferencia de aquellos donde las condiciones de ensayo son más severas (deslizamiento en seco) y los mecanismos de desgaste están controlados por la fractura del material, siendo la dureza y la tenacidad parámetros de gran importancia.²²

La mejor respuesta frente al desgaste de los materiales compuestos tampoco puede ser atribuida a diferencias en las presiones de contacto aparente (P_{cont}), de acuerdo con los datos calculados al final de los ensayos (Figura 6.11). De hecho, P_{cont} prácticamente no varía a 50 y 100 N al adicionar nanotubos, aunque de forma sorprendente sí lo hace a 200 N, siendo P_{cont} un 50 % mayor en el material con 8,6 % en vol. de MWCNTs (640 MPa) que en el material monolítico (417 MPa). Sin embargo, a pesar de este incremento en P_{cont} , tanto W_{vplaca} como W_{Rplaca} son menores en el material compuesto. Una posible explicación podría ser debida al descenso en el módulo de elasticidad del material compuesto (214 GPa) frente al del material monolítico (322 GPa), lo cual daría lugar a un aumento de la deformación elástica y, por tanto, a un incremento en el área real de contacto en el material compuesto.

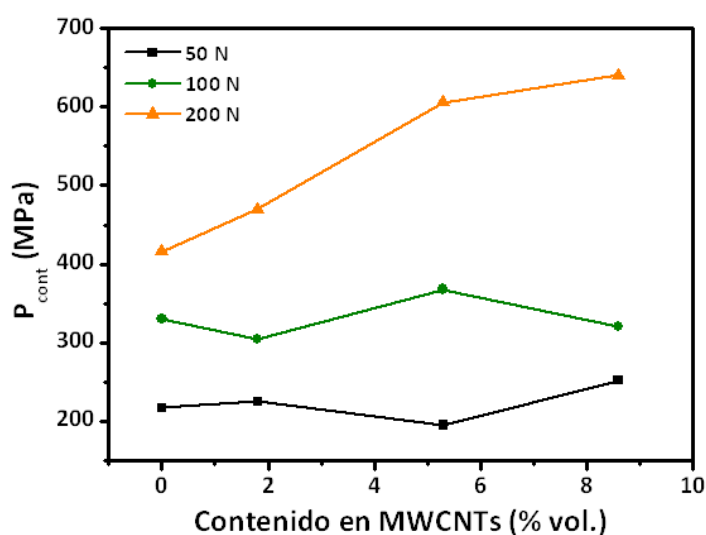


Figura 6.11. Presiones de contacto aparente (P_{cont}) al finalizar los ensayos en función del contenido en MWCNTs y de la carga aplicada.

Las diferencias en las propiedades térmicas de los diferentes materiales también podrían justificar el comportamiento tribológico observado. Un aumento en la conductividad térmica permitiría una disipación más rápida del calor generado durante los ensayos de deslizamiento, lo cual reduciría las tensiones térmicas y disminuiría su contribución al proceso de desgaste.²³ Sin embargo, la conductividad térmica disminuye con el contenido en MWCNTs, tal y como se ha descrito en el capítulo 4.

Para encontrar una explicación al aumento en la resistencia frente al desgaste de los materiales compuestos es necesario considerar que los CNTs forman una red interconectada, la cual juega un papel importante en la redistribución de tensiones bajo carga, tal y como Wang y col.²⁴ proponen en ensayos de indentación Hertziana en materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWCNTs}$. Estos autores observaron la ausencia de grietas largas y una mayor resistencia al daño por contacto, ambas asociadas a la presencia de CNTs altamente deformables en los bordes de grano del material. Como se mostró en el capítulo 5, los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ presentan un comportamiento similar a los desarrollados por Wang y col.,²⁴ con una mayor resistencia al daño por contacto que en el caso de los materiales monolíticos lo que favorece la redistribución del campo de tensiones que limita el crecimiento de grietas largas. Este fenómeno depende claramente del contenido de CNTs y explicaría la disminución del volumen de desgaste al introducir MWCNTs incluso en las condiciones de ensayo más severas (200 N) a pesar del incremento en P_{cont} .

6.3.2. Materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$: efecto de las funcionalizaciones de los MWCNTs

Como se mostró en el capítulo 5, las funcionalizaciones mejoran el comportamiento mecánico de los materiales compuestos. Por ese motivo, se ha analizado el efecto de dichas funcionalizaciones en la respuesta tribológica de estos materiales.

La Figura 6.12 muestra el valor de μ_{es} en función de la carga y del tipo de funcionalización de los nanotubos. Además, se ha incluido el valor del material monolítico como referencia. Si comparamos en primer lugar la respuesta entre los materiales compuestos, se observa que hasta 100 N μ_{es} disminuye prácticamente de forma paralela, aunque partiendo de valores iniciales de μ_{es} a 50 N diferentes. De hecho, en función del tipo de funcionalización la secuencia de μ_{es} de menores a mayores valores es $\text{MWCNT-AR} < \text{MWCNT-OX} < \text{MWCNT-BN} < \text{MWCNT-SiO}_2$, la cual refleja que a medida que la unión nanotubo-matriz aumenta (ver Capítulo 5) es más difícil arrancar tubos de la superficie que puedan actuar como partículas lubricantes y eso hace que los valores de μ_{es} sean

mayores. A la máxima carga, 200 N, todos los materiales compuestos, a excepción del que contiene MWCNT-SiO₂, producen un continuo descenso de μ_{es} , con pendientes similares, alcanzando valores de μ_{es} de 0,12; 0,13 y 0,15 para los materiales conteniendo MWCNT-AR, MWCNT-OX y MWCNT-BN, respectivamente. Estos valores están por debajo de los conseguidos en el material monolítico de referencia (0,18). En el caso del material Si₃N₄/MWCNT-SiO₂, una mayor carga apenas modifica la fricción, manteniendo valores de μ_{es} similares al del Si₃N₄. Probablemente esto sea debido al propio recubrimiento que protege en exceso al nanotubo evitando una mayor participación en el proceso de lubricación. Por tanto, podemos concluir que los MWCNTs lubrican el sistema y que las funcionalizaciones retrasan el proceso ya que al aumentar su anclaje a la matriz requieren de una mayor carga para que participen como partículas lubricantes en el tribosistema.

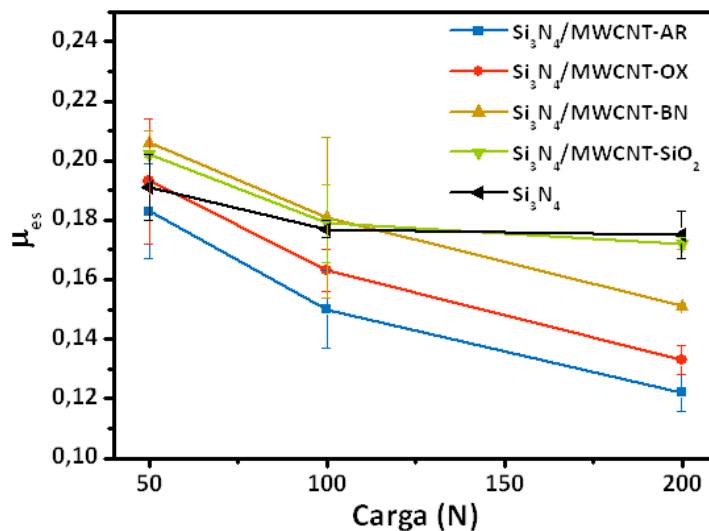


Figura 6.12. Coeficiente de fricción estacionario (μ_{es}) en función de la carga aplicada para el material monolítico de referencia y los materiales compuestos con distintos tipos de funcionalización.

La Figura 6.13 muestra el parámetro W_v de las placas y bolas en función de los distintos tipos de materiales y de la carga aplicada. W_{vplaca} (Figura 6.13a) experimenta un proceso similar al que tiene lugar durante la fricción, es decir, a baja carga los materiales más resistentes son los que contienen MWCNT-AR ($5,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$) y MWCNT-OX ($6,0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$) mientras que los peores resultados se alcanzan incorporando nanotubos

recubiertos ($15,0 \times 10^{-4}$ y $20,1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ para MWCNT-BN y MWCNT-SiO₂, respectivamente). El material de referencia se sitúa entre ambos grupos. Al aumentar la carga, los materiales con MWCNT-AR y MWCNT-OX siguen siendo los más resistentes al desgaste, éste último con el menor valor de W_{placa} ($1,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) lo que supone una mejora con respecto al material monolítico del 50 %. Además, el material con MWCNT-BN, a pesar de tener un valor W_{placa} de los más elevados a 50 N, muestra tan sólo un ligero aumento con la carga.

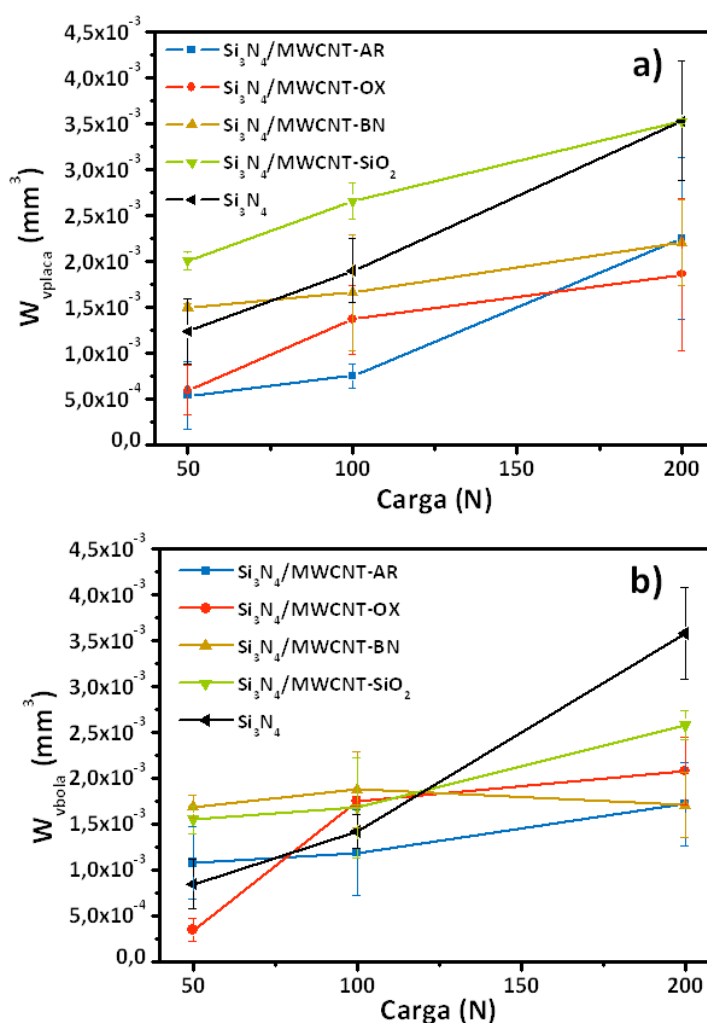


Figura 6.13. Volumen de desgaste de a) placa (W_{placa}) y b) bola (W_{bola}) en función de la carga y de los materiales compuestos con distintos tipos de funcionalización.

Esto puede ser debido a que al arrancar estos nanotubos se elimina un mayor volumen de material al estar recubiertos con BN. Sin embargo, una vez forman parte del

tercer cuerpo tanto los nanotubos en forma gráfica como el BN, el cual es un material con propiedades lubricantes, favorece la formación de una tribopelícula sobre la placa que minimiza los procesos de desgaste. De hecho, a 200 N, W_{placa} es sólo un 15 % mayor que el mejor de los casos (MWCNT-OX). Por otra parte, los nanotubos recubiertos con SiO_2 tienen un mayor espesor del recubrimiento (10 nm) que los de BN (< 5 nm) por lo que el volumen que se genera al arrancar estos tubos es superior y de ahí su mayor valor de W_{placa} . En este caso, como sucede en el proceso de fricción, el recubrimiento de SiO_2 no permite a los nanotubos actuar completamente en el tribosistema formando una tribocapa, de ahí que su efecto esté limitado.

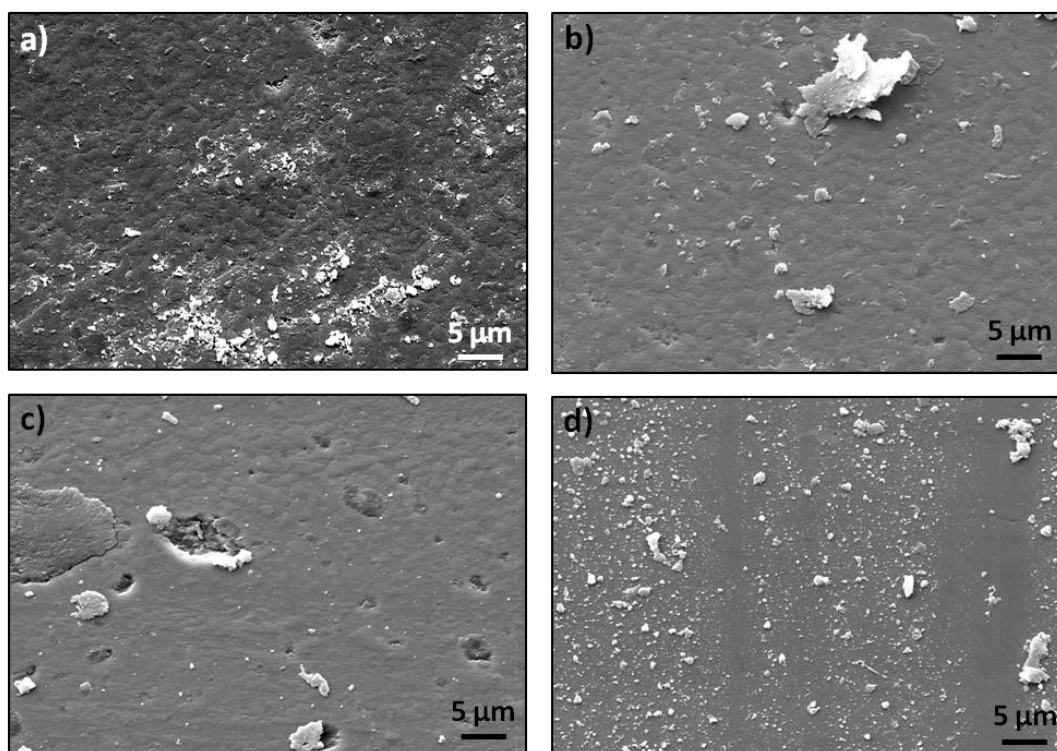


Figura 6.14. Micrografías de MEB de las huellas de desgaste a 200 N de los materiales compuestos conteniendo a) MWCNT-AR, b) MWCNT-OX, c) MWCNT-BN y d) MWCNT-SiO₂.

Las micrografías de MEB de las huellas de desgaste tras los ensayos a 200 N de los materiales compuestos (Figura 6.14) confirman las diferencias observadas en el comportamiento frente a la fricción y el desgaste. Así, las superficies de los materiales conteniendo MWCNT-AR, MWCNT-OX y MWCNT-BN tienen una capa continua de virutas compactadas que le confieren baja rugosidad y la protegen frente al desgaste. Como se

comentó en la sección anterior, esta capa está compuesta por partículas de Si_3N_4 y de MWCNTs que progresivamente son grafitizados por efecto del proceso de deslizamiento a elevadas presiones de contacto. También se observa en la Figura 6.14 que la capa de virutas permanece estable en el material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT-OX}$ (Figura 6.14b), el de menor W_{vplaca} ($1,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$), mientras que en los materiales conteniendo MWCNT-AR (Figura 6.14a) aparecen algunas grietas que comienzan a desestabilizarla ($W_{\text{vplaca}} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$). En el caso de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT-BN}$ (Figura 6.14c) existen zonas donde hay arranque y, por tanto, W_{vplaca} es superior ($2,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$). Cuando los nanotubos están recubiertos con SiO_2 (Figura 6.14d) el material ensayado presenta una gran cantidad de virutas en superficie, confirmando que no se ha podido estabilizar una tribocapa protectora lo que hace que W_{vplaca} sea mayor ($3,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) que en el resto de materiales.

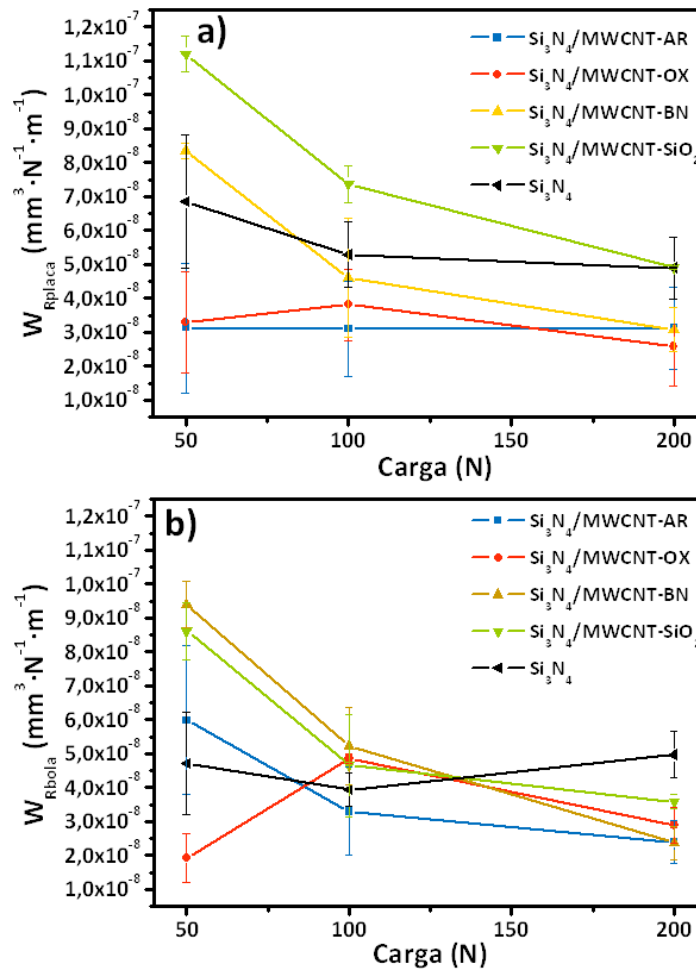


Figura 6.15. Velocidad de desgaste en función de la carga aplicada de a) placa (W_{Rplaca}) y b) bola (W_{Rbola}) de los diferentes materiales.

Por último, las gráficas de W_R (Figura 6.15) indican que tanto las placas como las esferas presentan un desgaste suave, con valores que se sitúan en torno a $10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, aunque de nuevo los materiales conteniendo MWCNT-AR y MWCNT-OX muestran los menores valores ($\sim 3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) y sin variaciones apreciables con la carga.

6.4. Conclusiones

- i) La incorporación de MWCNTs a una matriz de Si_3N_4 mejora considerablemente la respuesta tribológica del material cerámico en un sistema lubricado con isooctano y previene el daño superficial del contracuerpo.
- ii) Los nanotubos actúan en el tribosistema como lubricante sólido interno, especialmente a elevadas cargas, a través de la formación de virutas de nanotubos que se grafitizan durante el proceso tribológico, lo que conduce a descensos del coeficiente de fricción de hasta el 40 % respecto del obtenido en el material monolítico.
- iii) La resistencia al desgaste aumenta hasta un 80 % al introducir MWCNTs en el Si_3N_4 debido a la mejor respuesta micromecánica a elevadas presiones de contacto de los materiales compuestos, como consecuencia de la redistribución del campo de tensiones que promueven los MWCNTs al situarse en borde de grano.
- iv) Las funcionalizaciones de los MWCNTs desplazan su participación en el proceso tribológico a cargas superiores ya que están mejor anclados a la matriz, y los recubrimientos evitan que los nanotubos tengan una mayor participación en el tribosistema.
- v) Los materiales de Si_3N_4 /MWCNTs se presentan como una excelente alternativa a los componentes metálicos empleados en los motores de inyección directa de gasolina (GDI).

6.5. Referencias

1. K. H. Zum Gahr, *"Microstructure and wear of materials,"* Tribology Series, 10. Ed. Elsevier, (1987).

2. D. Dowson, *"History of tribology,"* Ed. Loughman, (1987).
3. M. Godet, *"The third-Body: approach: a mechanical view of wear,"* Wear, 100 (1984), 437.
4. B. Gueroult, K. Cherif, *"State of the art review on friction and wear mechanisms of ceramics,"* J. Canad. Ceram. Soc., 63 (1994), 132.
5. S. Fayeulle, H. Berroug, B. Hamzaoui, D. Tréheux, *"Role of dielectric properties in the tribological behavior of insulators,"* Wear, 162 (1993), 906.
6. B. C. Na, *"Design improvement of a high pressure fuel pump for gasoline direct injection engines,"* Proc. IMechE Part D: J. Automot. Eng., 216 (2002), 83.
7. J. P. Hantsche, U. Spicher, *"Ceramic components for high pressure gasoline fuel injection pumps,"* Mater. Sci. Eng. Technol., 36 (2005), 108.
8. F. L. Riley, *"Silicon Nitride and Related Materials,"* J. Am. Ceram. Soc., 83 (2002), 245.
9. G. Petzow, M. Herrmann, *"Silicon Nitride Ceramics,"* Structure and Bonding, 102 (2002), 47.
10. A. Dasari, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, *"Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites,"* Mater. Sci. Eng. R, 63 (2009), 31
11. T. W. Scharf, A. Neira, J. Y. Hwang, J. Tiley, R. Banerjee, *"Self-lubricating carbon nanotubes reinforced nickel matrix composites,"* J. Appl. Phys., 106 (2009), 013508.
12. J. W. An, D. H. You, D. S. Lim, *"Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites,"* Wear, 255 (2003), 677.
13. D. S. Lim, D. H. You, H. J. Choi, S. H. Lim, H. Jang, *"Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites,"* Wear 259 (2005), 539.
14. Z. H. Xia, J. Loub, W. A. Curtin, *"A multiscale experiment on the tribological behavior of aligned carbon nanotube/ceramic composites,"* Scr. Mater., 58 (2008), 223.
15. O. Koszor, A. Lindemann, F. Davin, C. Balazsi, *"Observation of thermophysical and tribological properties of CNT reinforced Si_3N_4 ,"* Key Eng. Mater., 409 (2009), 354.

16. H. Hyuga, K. Hirao, M. I. Jones, Y. Yamauchi, *"Processing and tribological properties of Si_3N_4 /carbon short fiber composites,"* J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003), 1081.
17. H. Hyuga, M. I. Jones, K. Hirao, Y. Yamauchi, *"Tribological behavior of a Si_3N_4 /Carbon short fiber composite under water lubrication,"* J. Amer. Ceram. Soc., 87 (2004), 699.
18. D. Klaffke, *"Fretting wear of ceramics,"* Tribol. Int., 22 (1989), 89.
19. J. Gonzalez-Julian, J. Schneider, P. Miranzo, M. I. Osendi, M. Belmonte, *"Tribologischer Verhalten von Si_3N_4 -CNT-kompositkeramiken im ungeschmierten und mediengeschmierten reversierenden gleitkontakt,"* Tribo. Schmie., 58 (2011), 4.
20. T. E. Fischer, H. Tomizawa, *"Interaction of tribochemistry and microfracture in friction and wear of silicon nitride,"* Wear, 105 (1985), 29.
21. S. Sasaki, *"The effect of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride,"* Wear, 134 (1989), 185.
22. H. Miyazaki, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, K. Hirao, T. Ohji, *"Correlation of wear behavior and indentation fracture resistance in silicon nitride ceramics hot-pressed with alumina and yttria,"* J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), 1535.
23. M. Belmonte, P. Miranzo, M. I. Osendi, J. R. Gomes, *"Wear of aligned silicon nitride under dry sliding conditions,"* Wear, 266 (2009), 6.
24. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka, *"Contact-damage-resistance ceramic/Single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites,"* Nat. Mater., 3 (2004), 539.

CAPÍTULO 7

NUEVAS APLICACIONES DE LOS MATERIALES DE Si_3N_4

7.1. Introducción

Los excelentes resultados obtenidos en el comportamiento tribológico de los materiales de Si_3N_4 que incorporan CNTs y las nuevas propiedades eléctricas que éstos le confieren abren la posibilidad de utilizar estos materiales compuestos en nuevas aplicaciones ligadas al transporte y a la energía, así como al campo de la microelectrónica. A continuación se muestran dos ejemplos, uno en fase de desarrollo y otro con resultados muy prometedores.

7.1.1. Motores de inyección directa de gasolina (GDI)

El desarrollo de motores recíprocos se centra en la reducción tanto del consumo de combustible como de la emisión de gases contaminantes. En el caso de motores de gasolina, esas reducciones se pueden conseguir a través del sistema de inyección directa de gasolina guiada por proyección (GDI). Estos sistemas pueden reducir hasta un 50 % el consumo de combustible en comparación con los motores de inyección convencional (Figura 7.1.).¹

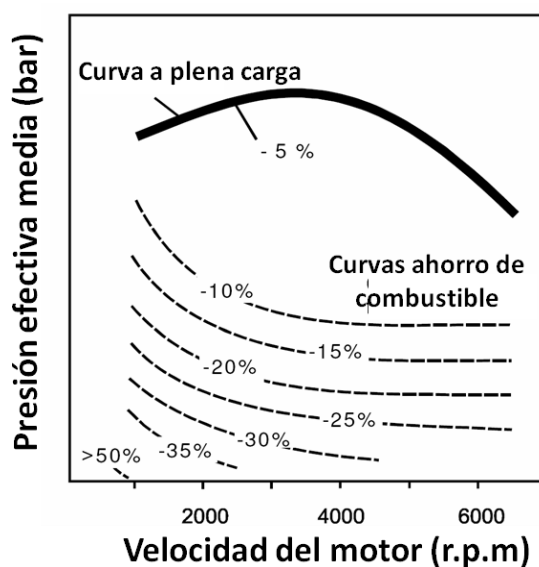


Figura 7.1. Reducción del consumo de combustible de motores GDI en comparación con motores convencionales.¹

El tiempo para la preparación de la mezcla en motores GDI es muy corto ya que el combustible es inyectado directamente en la cámara de combustión. Para asegurar unas condiciones estables de ignición y combustión son necesarias elevadas presiones de inyección, las cuales dan lugar a que se proyecten en la cámara de combustión gotículas muy pequeñas con una elevada relación área/superficie, facilitando una evaporación más rápida de la gasolina.¹⁻³ Los sistemas GDI actuales alcanzan presiones de 10-20 MPa, pero estudios recientes llevados a cabo por Nauwerck y col.⁴ en el Instituto de Motores Recíprocos perteneciente al Instituto Tecnológico de Karlsruhe (KIT, Alemania) han mostrado que un incremento de la presión de inyección de 20 a 50 MPa reduce el tamaño de la gota inyectada de 10 a 6 μm . Estas gotas más pequeñas disminuyen la concentración de partículas por cm^3 en el tubo de escape en 6 órdenes de magnitud.⁵

Los sistemas que trabajan a 10-20 MPa de presión de inyección desarrollan elevadas fuerzas de fricción y conducen al desgaste de los componentes metálicos basados en acero, reduciendo la vida media de la bomba de inyección. Al incrementar la presión a 50 MPa, estos procesos tribológicos se magnifican. Considerando la reducción tanto en la fricción como en el desgaste obtenido con la incorporación de CNTs dentro del Si_3N_4 , se está realizando actualmente una colaboración con C. Pfister del KIT para ensayar los materiales de Si_3N_4 /MWCNTs en un prototipo de bomba de alta presión de gasolina con tres pistones radiales (Figura 7.2). Los componentes que se ensayarán corresponden a la leva y al patín, los cuales son discos de 25 y 20 mm de diámetro, respectivamente. La bomba emplea gasolina como lubricante, con presiones máximas de contacto leva/patín de 13 MPa y velocidades de deslizamiento entre 0,04 y 0,46 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

De momento no se disponen de resultados, pero los ensayos tribológicos en el laboratorio albergan un futuro prometedor de estos materiales compuestos en este tipo de aplicación.

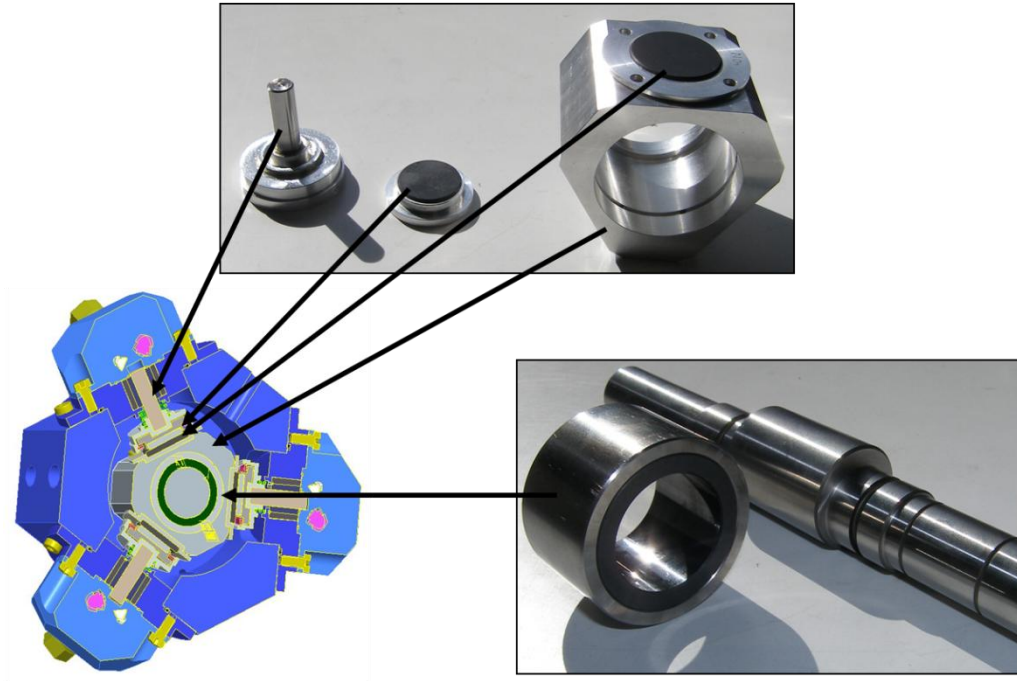


Figura 7.2. Prototipo de bomba de alta presión de gasolina para motores GDI. Figura cortesía de C. Pfister, Institute for Reciprocating Engines (KIT), Alemania.

7.1.2. Aplicaciones emergentes: fabricación de microcomponentes 3D por electroerosión

El empleo del Si_3N_4 en nuevas aplicaciones estructurales, en especial como microcomponentes (microrotor, microturbina, microimplantes o sistemas micro-electro-mecánicos, MEMS), depende en gran medida de su capacidad de mecanizado. La elevada dureza de este material hace que el mecanizado mediante muelas de diamante sea el método más empleado, a pesar de su elevado coste tanto económico como de tiempo de operación.⁵ Además, el empleo de esta técnica no permite la obtención de piezas con geometrías complejas y las superficies requieren de tratamientos posteriores para conseguir un acabado superficial adecuado.

El mecanizado mediante descarga eléctrica o electroerosión (en inglés, Electrical Discharge Machining, EDM) es una técnica que permite la obtención de microcomponentes 3D de elevada complejidad y precisión, con excelente acabado

superficial y bajo coste de fabricación en comparación con las técnicas utilizadas industrialmente.

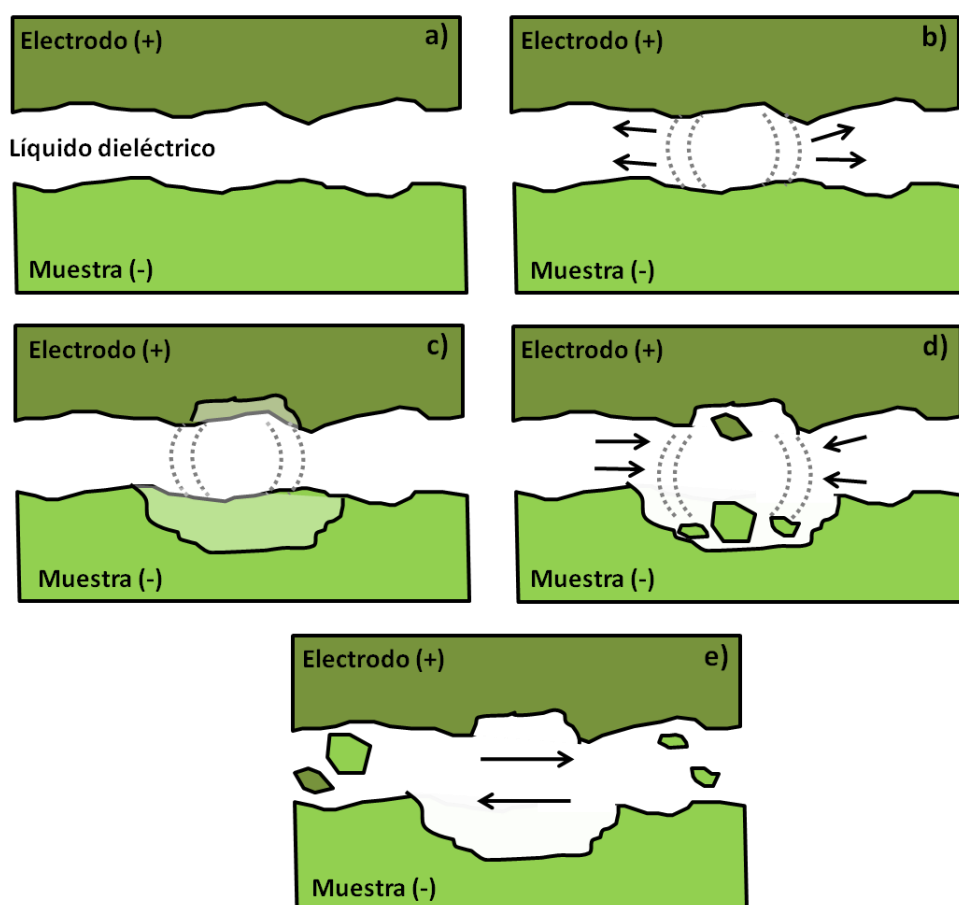


Figura 7.3. Esquema del proceso de electroerosión: a) dispositivo, b) plasma formado entre los electrodos, c) vaporización del material, d) material fundido y e) eliminación del material erosionado.

El EDM es un proceso termoeléctrico por el cual se consigue la erosión de un material, el cual debe ser conductor eléctrico, a través de una serie de arcos eléctricos entre la pieza y un electrodo, donde ambos componentes han sido sumergidos previamente en un fluido dieléctrico (Figura 7.3).⁶ Para generar el campo eléctrico en este medio aislante es necesario que la tensión aplicada sea superior a la rigidez dieléctrica del líquido (Figura 7.3a). Este campo eléctrico formado entre el electrodo y la pieza conductora acelera los iones libres positivos y los electrones, dando lugar a colisiones entre ellos y generando un plasma (Figura 7.3b). Estos choques elevan la temperatura de

ambos polos, llegando a fundir y a vaporizar parte del material (Figura 7.3c). El electrodo actúa generalmente como cátodo y la pieza como ánodo. Los breves pulsos eléctricos inducidos hacen que se funda primero el ánodo, el cual se erosiona en mayor medida que el cátodo. Este material fundido y las altas temperaturas alcanzadas en esta zona dan lugar a la formación de una burbuja de gas que corta la corriente, eliminando el plasma formado y, por tanto, la chispa (Figura 7.3d). A continuación, la burbuja de gas implosiona por la ausencia de las fuerzas que la mantenía, permitiendo al fluido arrastrar el material fundido que solidifica normalmente en forma de esfera. Finalizado este proceso se observan dos cráteres superficiales sobre ambos materiales, dando lugar al proceso de erosión (Figura 7.3e).

Basados en el mismo principio de electroerosión se pueden encontrar distintos procesos o técnicas (Figura 7.4):⁶

- i)** Micro-wire EDM: el electrodo es un cable metálico guiado a través de la pieza a cortar, siendo una de las ventajas principales de este equipo que el cable no sufre erosión (Figura 7.4a).
- ii)** Die-sinking micro-EDM: esta técnica se basa en la obtención del negativo del electrodo al ser éste electroerosionado sobre el material a mecanizar, estando ampliamente extendido en la fabricación de moldes (Figura 7.4b).
- iii)** Micro-EDM milling: permite a través del proceso rotacional de los microelectrodos en los tres planos del sistema el diseño de microestructuras 3D con gran precisión (Figura 7.4c).
- iv)** Micro-EDM drilling: el movimiento rotacional de los microelectrodos sobre un plano produce la perforación de la muestra con diámetros pequeños, llegando a alcanzar una elevada relación de aspecto de dichas perforaciones (Figura 7.4d).

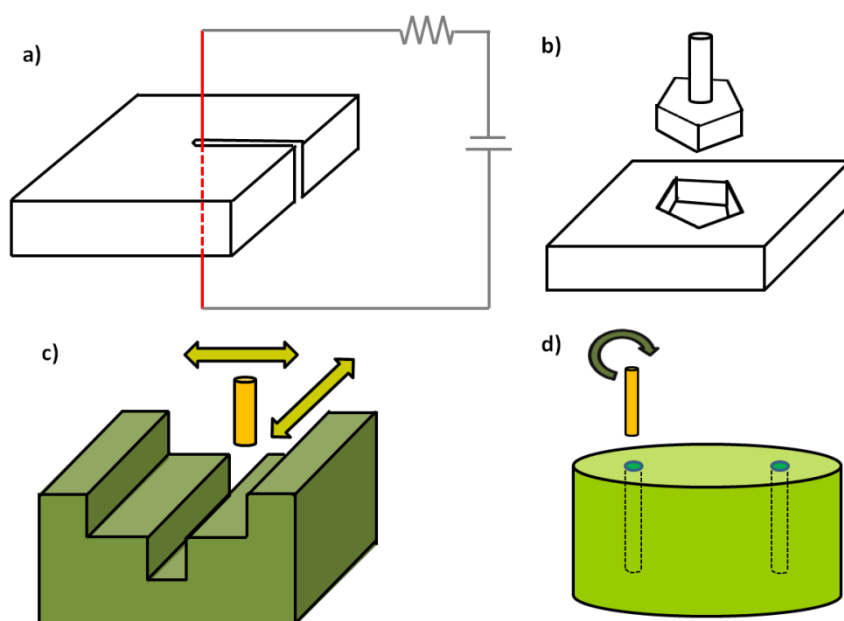


Figura 7.4. Técnicas de EDM: a) Micro-Wire, b) Die-Sinking, c) Micro-EDM milling y d) Micro-EDM drilling.

El único factor limitante del proceso de EDM es que la conductividad eléctrica del material a mecanizar debe ser superior a $0,3-1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,⁷ motivo por el cual no se puede mecanizar el Si_3N_4 . Se han hechos intentos utilizando al mismo tiempo un electrodo como recubrimiento conductor el cual se obtenía mediante procesamiento coloidal o CVD.⁸ Sin embargo, la velocidad de eliminación del material mecanizado era muy baja y el desgaste sufrido por el electrodo muy elevado. Habitualmente, para subsanar la falta de conductividad eléctrica del Si_3N_4 se añaden fases conductoras, tanto TiN ^{9,10} como MoSi_2 ¹¹, permitiendo el proceso de EDM una vez se produce la percolación de las partículas conductoras en la matriz. No obstante, el elevado contenido de estas partículas ($\sim 30-40$ % en vol.) puede modificar considerablemente las propiedades del Si_3N_4 .^{12,13} A esto hay que añadir que el mecanismo de eliminación de material mediante EDM produce una superficie esponjosa con elevada rugosidad.

Hasta la fecha no existe ningún trabajo publicado donde se hayan realizado estudios de EDM en matrices cerámicas aislantes conteniendo CNTs o cualquier otra estructura de carbono. Por ese motivo, en esta tesis se ha analizado la posibilidad de

mecanizar mediante EDM los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ considerando la transformación de material aislante a conductor que sufre el Si_3N_4 con la introducción de los nanotubos (Capítulo 3).

Los objetivos propuestos han sido:

- i) Estudio de las condiciones óptimas de mecanizado mediante micro-EDM milling de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$.
- ii) Caracterización de los parámetros de rectificado tales como desgaste del electrodo, velocidad de eliminación de material y rugosidad de las superficies mecanizadas.
- iii) Mecanizado por EDM de una pieza con geometría compleja de elevado interés industrial.

7.2. Procedimiento experimental: ensayos de electroerosión

Los ensayos de EDM se llevaron a cabo en discos de Si_3N_4 conteniendo 5,3 % vol. de MWCNTs los cuales presentaban una conductividad eléctrica de $14 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Los materiales con 1,8 % vol. de MWCNTs fueron descartados ya que el valor de la conductividad eléctrica ($4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) se sitúa en el límite para poder utilizar la técnica de EDM. Como material de referencia se utilizó Si_3N_4 conteniendo un 40 % vol. de TiN. Para fabricar este material se mezclaron 56,4 % vol. de Si_3N_4 , 40 % vol. de TiN, 2,4 % vol. Y_2O_3 y 1,2 % vol. Al_2O_3 en etanol empleando un mezclador multidireccional de baja energía (Turbula T2A, WAB). A continuación, la suspensión fue secada en un rotavapor a 65°C y densificada mediante SPS (HP D25/1, FCT Systeme) a 1800°C durante 1,5 minutos, una velocidad de calentamiento de $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, una atmósfera de vacío de 4 Pa y una presión uniaxial de 60 MPa.¹⁴ El material resultante presentaba una relación de fases en peso de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4:\beta\text{-Si}_3\text{N}_4:\text{TiN}$ de 34,6:8,0:57,3, con un d_{50} del TiN y Si_3N_4 de $1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$, respectivamente.

Los ensayos de mecanizado se realizaron en un equipo de Micro-EDM milling (Sarix SX-100-HPM) con un electrodo cilíndrico de WC-Co (SE02, Sarix) de 0,5 mm de diámetro. Los parámetros de mecanizado seleccionados fueron: frecuencia de 120 kHz, distancia de 60 μm , pulsos de 2 μs , polaridad negativa, incremento de 5 μm , índice de descarga de corriente de 50, separación de la chispa de 10 μm y voltajes entre 60 y 140 V. El equipo utilizó un generador de relajación capaz de producir pulsos de descarga de baja energía (20 ns, < 0,5 A). Como fluido dieléctrico se empleó aceite (HEDMA 111) con una viscosidad de 2,4 cSt a temperatura ambiente. Bajo esas condiciones se mecanizaron cuadrados de 5 x 5 mm² y líneas de 7 X 0,5 mm² (Figura 7.5) variando los niveles de energía de descarga, los cuales se expresan en términos de voltaje del circuito abierto y varían entre 60 y 140 V.

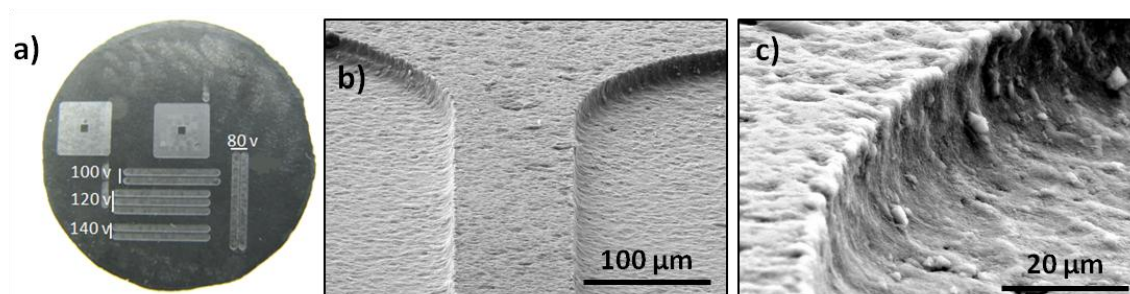


Figura 7.5. a) Micrografía óptica de los cuadrados y líneas mecanizadas en el material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ mediante EDM a diferentes voltajes, y b) y c) micrografías de MEB de la línea mecanizada a 100 V.

La rugosidad de la superficie mecanizada se determinó tanto en 2D, empleando un perfilómetro (Talysurf – 120L, Taylor – Hutson) con longitudes de medida de 7 mm, como en 3D en áreas de 100 x 100 μm^2 usando un interferómetro de luz blanca (NT3300, Wyke). La microestructura de las superficies fue analizada mediante MEB y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). La espectroscopia micro-Raman se empleó para determinar la integridad de los CNTs tras el proceso de mecanizado y la composición de la capa fundida sobre la superficie. Los datos de I_D/I_G corresponden al valor medio obtenido de al menos tres ensayos por condición.

7.3. Resultados y discusión

La velocidad de eliminación del material (MRR) y el porcentaje de desgaste del electrodo (RTW) se representan en la Figura 7.6 en función del voltaje aplicado.

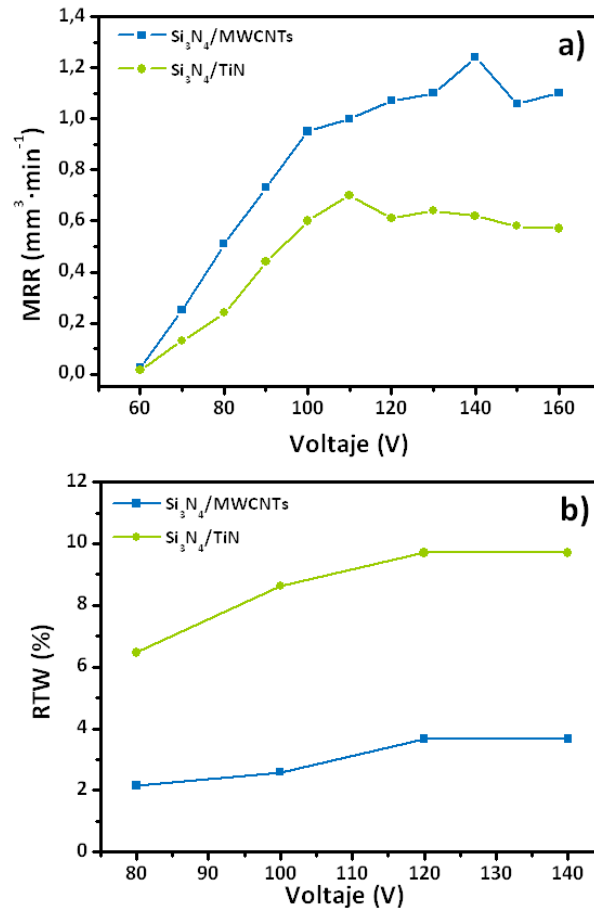


Figura 7.6. a) Velocidad de eliminación de material (MRR) y b) desgaste del electrodo (RTW) en función del voltaje aplicado.

El parámetro MRR del material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ (Figura 7.6a) aumenta de forma continua con el voltaje aplicado hasta los 140 V, donde alcanza un valor máximo de $1,27 \text{ mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, decreciendo ligeramente al aumentar el voltaje. El material de referencia, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, muestra un aumento de MRR con el voltaje hasta 110 V, aunque con valores de velocidad de eliminación del material del orden del 50 % menores que en el caso del material conteniendo nanotubos. Además, el desgaste del electrodo se mantiene en valores muy bajos, en torno al 2-3 %, para todo el rango de voltajes cuando se mecaniza el material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ (Figura 7.6b), mientras que RTW es 3 veces

superior en el caso del material de referencia. Por tanto, estos resultados muestran tanto la posibilidad de mecanizar el material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ mediante EDM como unas mejores condiciones del proceso de mecanizado con respecto a las habituales en sistemas industriales.

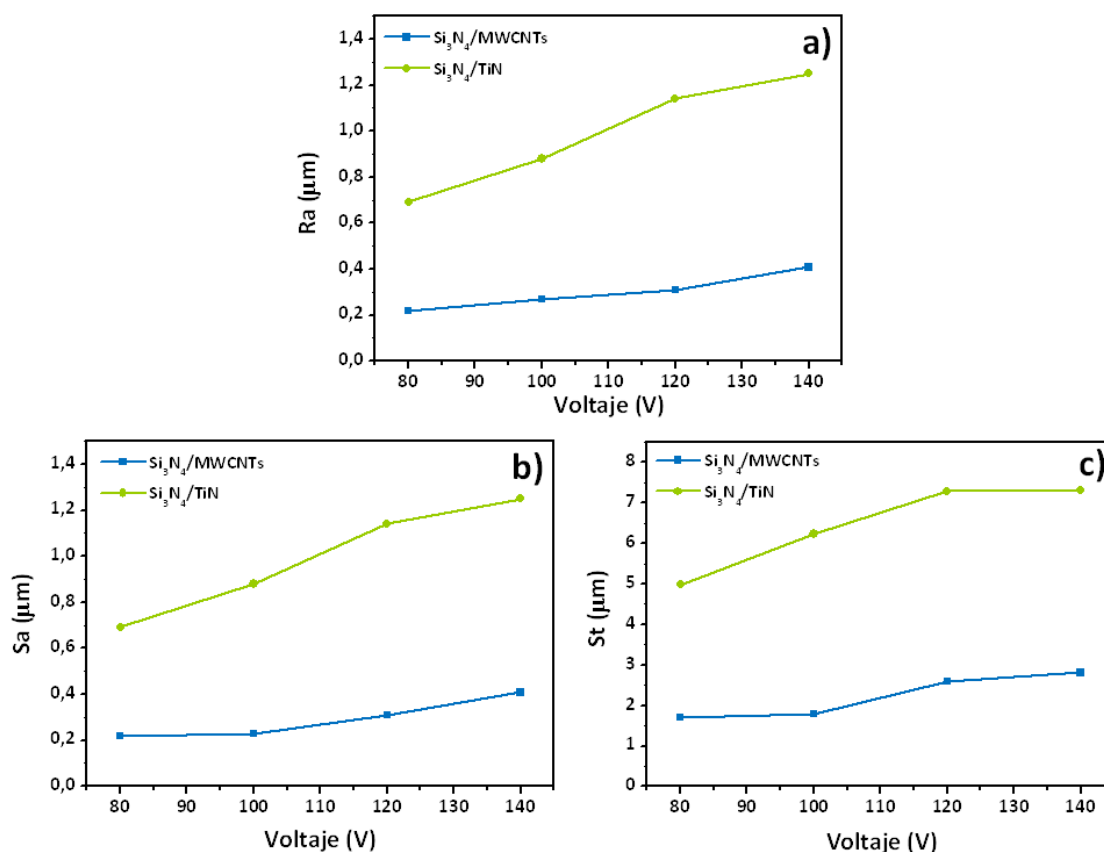


Figura 7.7. Valores de rugosidad: a) R_a , b) S_a y c) S_t en función del voltaje aplicado.

Otro parámetro esencial para determinar la viabilidad del proceso de EDM es la rugosidad de la pieza mecanizada. Para ello se han realizado en las superficies mecanizadas medidas de la rugosidad media en 2D (R_a) y 3D (S_a), así como del valor de altura pico – pico en 3D (S_t) definido como la diferencia de altura entre el pico más alto y el valle más bajo (Figura 7.7). Los materiales mecanizados que contienen MWCNTs presentan una superficie extremadamente lisa, con un $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ que aumenta ligeramente con el voltaje empleado, mientras que las superficies del material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ tienen un R_a hasta cuatro veces superior (Figura 7.7a). Estas diferencias en la rugosidad superficial son también confirmadas por las medidas en 3D. En este sentido, el material de referencia presenta valores de S_a y de S_t aproximadamente tres veces mayor

que los correspondientes del material con MWCNTs, el cual muestra un excelente acabado con valores de S_a y S_t por debajo de $0,4 \mu\text{m}$ y $2,8 \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 7.7b y c). Las diferencias en la topografía superficial son claramente distinguibles al comparar las imágenes en 3D de ambos materiales para 100 y 140 V (Figura 7.8).

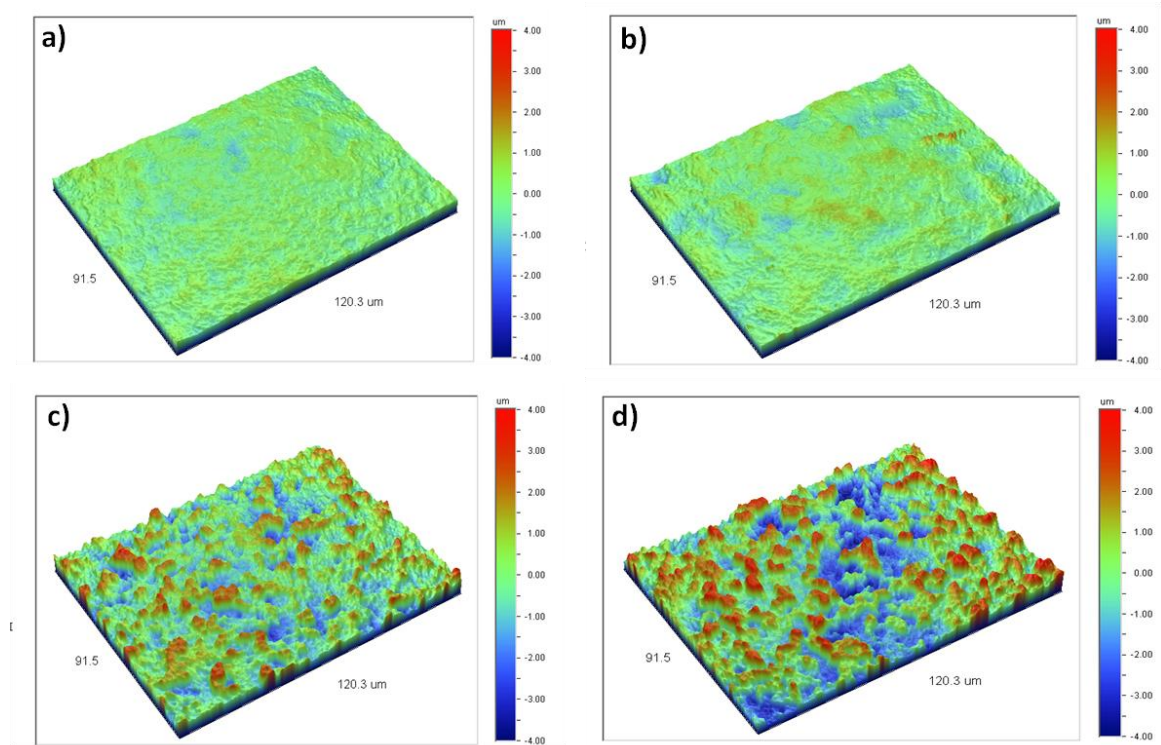


Figura 7.8. Imágenes 3D de las superficies mecanizadas a 100 V (a y c) y 140 V (b y d) de los materiales compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ (a y b) y de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (c y d).

Por tanto, no sólo el material conteniendo CNTs es mecanizable por EDM con unos parámetros de proceso (MRR y RTW) mejores que los obtenidos para el material de referencia, sino que el acabado superficial de la muestra es sensiblemente superior, lo que equivaldría a prescindir de secuencias de pulido posteriores al mecanizado.

Se ha analizado mediante MEB la microestructura de las superficies mecanizadas del material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ (Figura 7.9). A 80 V, la superficie presenta unos cráteres de aproximadamente $5 \mu\text{m}$ de diámetro (Figura 7.9a), los cuales están recubiertos por una fina capa de material fundido (Figura 7.9b). Esta capa se produce por la

descomposición térmica del Si_3N_4 en silicio y nitrógeno a temperaturas superiores a 1700 °C.¹⁵ Al aumentar el voltaje hasta los 140 V, la cantidad de Si_3N_4 descompuesto aumenta así como el tamaño de los cráteres, alcanzado diámetros de aproximadamente 15 μm (Figura 7.9c y d). Esto hace que los valores de rugosidad aumenten ligeramente (Figura 7.7). Es posible identificar la existencia de numerosos nanotubos en la superficie mecanizada al emplear 80 V (Figura 7.9e), mientras que éstos son más difíciles de observar tras el proceso a 140 V. Las micrografías muestran también la existencia de pequeñas partículas esféricas brillantes sobre la superficie que corresponden a Wolframio, proveniente del electrodo, tal y como el microanálisis mediante EDX mostró (Figura 7.10). Además, se comprobó la ausencia de oxidación superficial del Si_3N_4 , favorecido por el empleo de aceite como fluido dieléctrico.

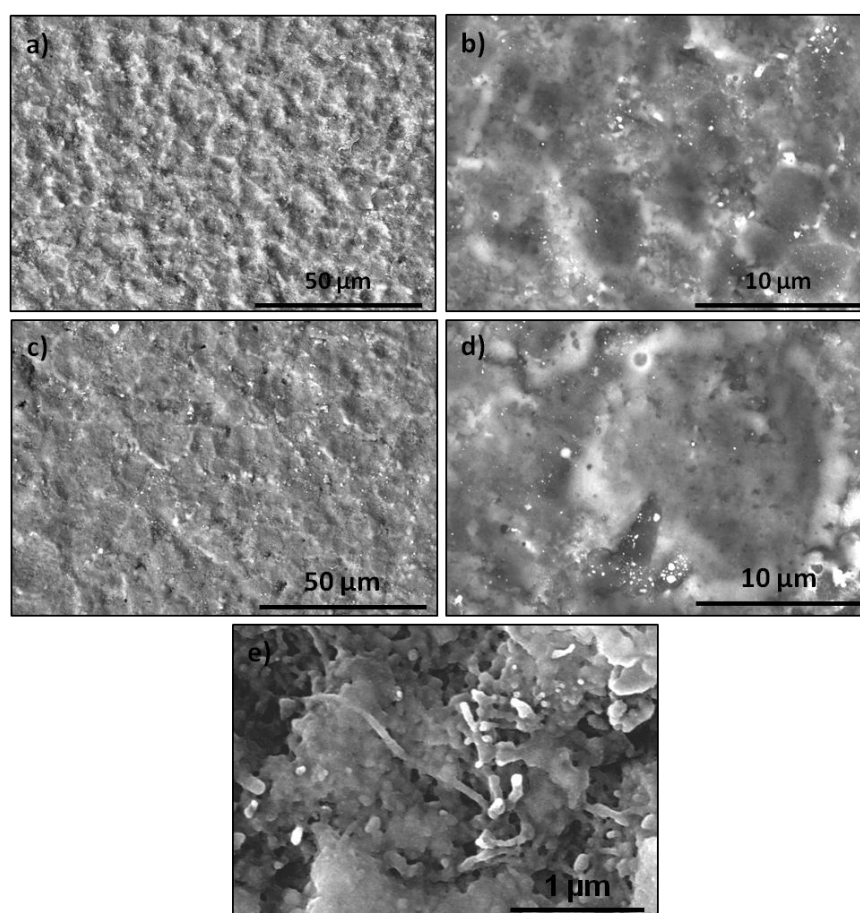


Figura 7.9. Micrografías de MEB de las superficies del material compuesto de Si_3N_4 /MWCNTs mecanizado a 80 V (a y b) y 140 V (c y d). Detalle de los MWCNTs en la superficie mecanizada a 80 V (e).

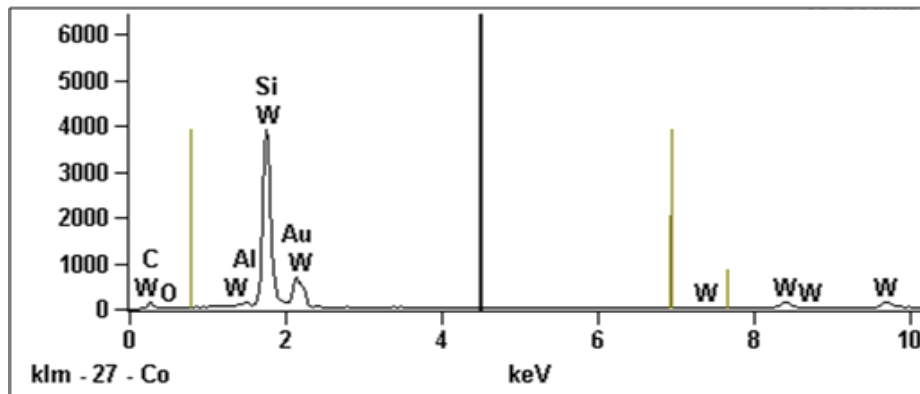


Figura 7.10. EDX de la superficie mecanizada a 100 V del material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$.

La integridad de los nanotubos en las superficies mecanizadas y la composición de la capa fundida se analizaron utilizando la espectroscopia micro-Raman (Figura 7.11). Los espectros muestran, además de los picos D, G y G' característicos de los MWCNTs, dos picos alrededor de 520 cm^{-1} y 960 cm^{-1} , los cuales aumentan su intensidad con el voltaje aplicado. Ambos picos están asociados a la dispersión de primer y segundo orden del silicio cristalino,¹⁶ respectivamente, el cual se forma durante la descomposición del Si_3N_4 .

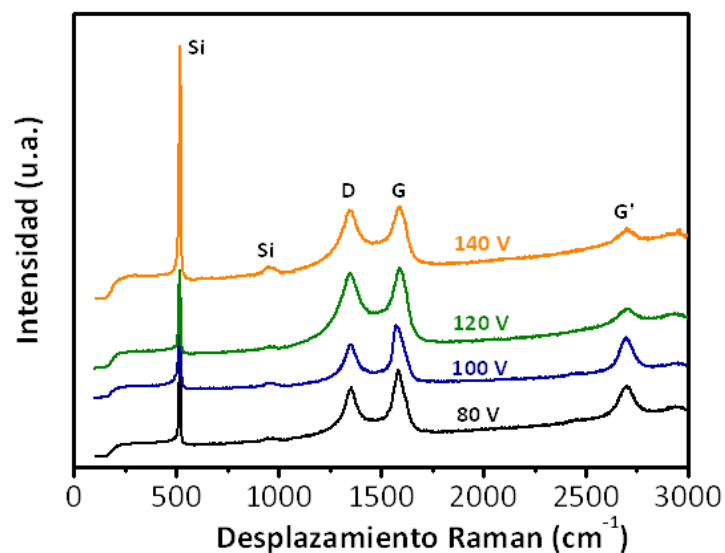


Figura 7.11. Espectros micro-Raman de las superficies mecanizadas del $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ en función del voltaje aplicado.

Tabla 7.1. Relación I_D/I_G de los MWCNTs para los diferentes voltajes empleados.

Voltaje (V)	I_D/I_G
0	$0,73 \pm 0,02$
80	$0,87 \pm 0,02$
100	$0,84 \pm 0,08$
120	$1,08 \pm 0,30$
140	$1,14 \pm 0,24$

La Tabla 7.1 recoge los valores de I_D/I_G de los nanotubos para diferentes voltajes. Hasta 100 V, el valor de I_D/I_G es ligeramente superior ($\sim 0,85$) al de la superficie sin mecanizar (0,73), lo que indica que la degradación sufrida por los MWCNTs es pequeña. Sin embargo, al aumentar el voltaje, 120 y 140 V, la degradación de los MWCNTs es mucho mayor, alcanzando valores de 1,08 y 1,14, respectivamente, de forma que se produce la grafitización de los mismos.

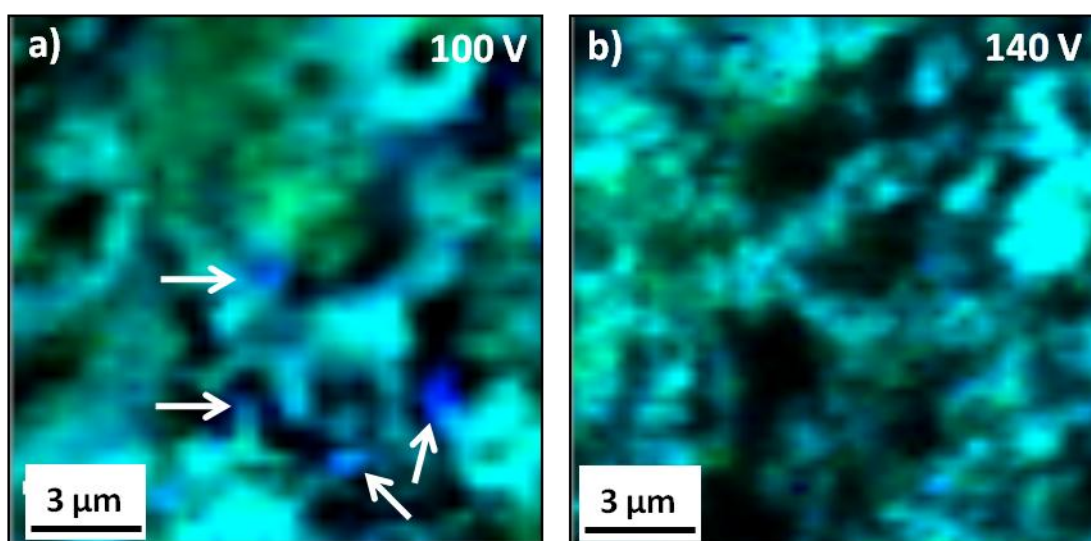


Figura 7.12. Mapas 2D de micro-Raman correspondientes a las bandas D (verde), G (azul) y Si (negro) obtenidas a a) 100 V y b) 140 V. Las flechas indican las zonas ricas en banda G.

Se ha realizado sobre la superficie mecanizada del material de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ a 100 y 140 V un mapa de dimensiones $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ analizando la distribución de picos D (verde) y G (azul) de los MWCNTs y de la banda a 520 cm^{-1} correspondiente al silicio

(negro) (Figura 7.12). Las zonas azules claras corresponden a la combinación de las líneas D y G, típicas de los CNTs. Al aumentar el voltaje disminuye el área de color azul (banda G) como consecuencia de la grafitización de los MWCNTs y aumenta la cantidad de silicio (zona negra) debido a la mayor descomposición del Si_3N_4 .

Considerando los resultados obtenidos en los parámetros de mecanizado MRR y RTW así como en la caracterización superficial realizada, se seleccionó 100 V como el valor más adecuado para mecanizar los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$, ya que permite combinar un alto MRR con un bajo RTW, al tiempo que se consigue un excelente acabado superficial con una baja degradación de los nanotubos en superficie. De cara a explorar las posibilidades tecnológicas de esta técnica, se mecanizó a 100 V y a partir de un disco de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ un microrotor con 3,55 mm de diámetro y 1,95 de altura conteniendo un orificio circular en el centro de 1,00 mm de diámetro (Figura 7.13). El rotor presenta seis dientes mecanizados con gran precisión. Este es el primer paso para mecanizar componentes 3D con formas complejas y pequeñas dimensiones abriendo un amplio campo en la miniaturización de dispositivos para su utilización en aplicaciones energéticas, transporte, comunicaciones y médicas.

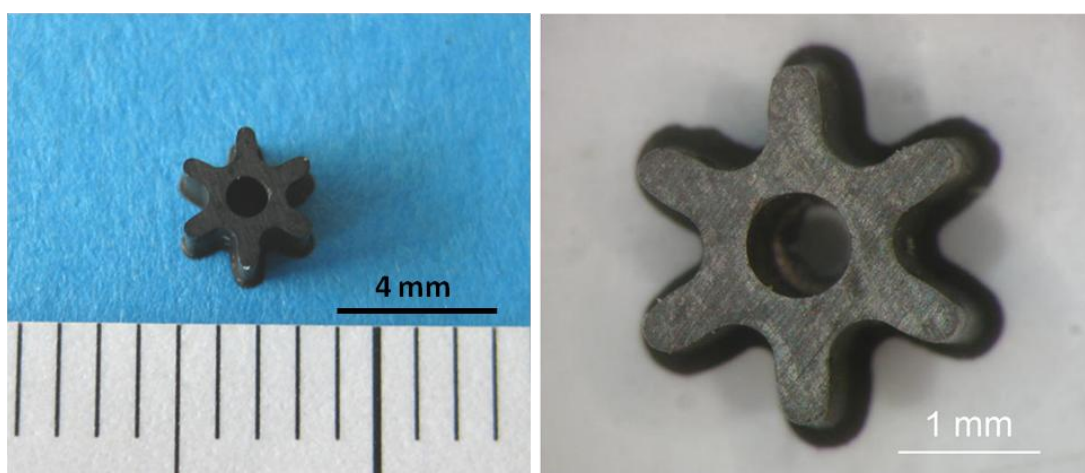


Figura 7.13. Fotografías ópticas de un microrotor de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ mecanizado mediante EDM con un voltaje de 100 V.

7.4. Conclusiones

- i) Los materiales de Si_3N_4 han sido mecanizados mediante electroerosión introduciendo tan sólo un 5,3 % vol. de fase conductora (MWCNTs).
- ii) El material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$ presenta un mejor comportamiento frente al mecanizado por electroerosión que el material de referencia de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, dando lugar a un proceso más eficiente con menor desgaste del electrodo, y una rugosidad superficial de la pieza mecanizada sensiblemente inferior lo que evitaría posteriores etapas de pulido.
- iii) Se han conseguido mecanizar un microrotor de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}$, permitiendo en el futuro fabricar microcomponentes 3D con formas complejas basadas en materiales cerámicos de elevada dureza y difíciles de mecanizar para aplicaciones emergentes en el ámbito de la energía, transporte, comunicaciones o medicina.

7.5. Referencias

1. U. Spicher, J. Reissing, J. M. Kech, J. Gindele, "Gasoline direct injection (GDI) engines – development potentialities," SAE Technical paper, 1 (1999), 2938.
2. C. Baumgarten, "Mixture formation in internal combustion engines," Springer (2005).
3. U. Spicher, "Ottomotor mit direkteinspritzung," Viewger (2006).
4. A. Nauwerck, J. Pfeil, A. Velji, U. Spicher, B. Ritcher, "A basic experimental study of gasoline direct injection at significantly high injection pressures," SAE Technical paper, 1 (2005), 98.
5. I. P. Tuersley, A. Jawaide, I. R. Pashby, "Review: Various methods of machining advanced ceramic materials," J. Mater. Technol., 42 (1994), 377.
6. K. Liu, E. Ferraris, J. Peirs, B. Lauwers, D. Reuynaerts, "Micro-EDM process investigation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ceramic composites for the development of micro fuel based power units," Int. J. Manufac. Res., 3 (2008), 27.

7. W. König, D. F. Dauw, G. Levy, U. Panten, *"EDM future steps towards the machining of ceramics,"* Int. J. Mach. Tool Manu., 43 (2003), 1287.
8. A. Muttamara, Y. Fukuzawa, N. Mohri, T. Tarni, *"Probability of precision micro-machining of insulating Si_3N_4 ceramics by EDM,"* J. Mater. Proc. Tech., 140 (2003), 243.
9. B. Lauwers, J. P. Kruth, W. Liu, B. Schacht, P. Bleys, *"Investigation of the material removal mechanisms in EDM of composite ceramic materials,"* J. Mater. Process. Tech., 49 (2004), 347.
10. K. Liu, D. Reynaerts, B. Lauwers, *"Influence of the pulse shape on the EDM performance of Si_3N_4 -TiN ceramic composite,"* CIRP Ann-Manuf. Techn. 58 (2009), 217.
11. Z. Guo, G. Blugan, T. Graule, M. Reece, J. Kuebler, *"The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si_3N_4 - MoSi_2 composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007), 2153.
12. R. Klein, V. Medri, M. D. Brut, A. Bellosi, J. Desmaison, *"Influence of the additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003), 603.
13. V. Medri, M. Bracisiewicz, K. Krnel, F. Winterhalter, A. Bellosi, *"Degradation of mechanical and electrical properties after long term oxidation and corrosion of non oxide structural ceramic composites,"* J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005), 1723.
14. K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, *"Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,"* Acta Mater., 53 (2005), 4379.
15. B. Lauwers, J. P. Kruth, W. Liu, B. Schacht, P. Bleys, *"Investigation of the material removal mechanisms in EDM of composite ceramic materials,"* J. Mater. Process. Tech. 49 (2004), 347.
16. J. H. Parker, D. W. Feldman, M. Ashkin, *"Raman scattering by silicon and germanium,"* Phys. Rev., 155 (1967), 712.

CONCLUSIONES FINALES

Conclusiones

- i) Se han desarrollado materiales altamente homogéneos y densos de Si_3N_4 conteniendo hasta un 8,6 % en volumen de MWCNTs, evitando su degradación en el proceso de sinterización gracias al uso de la técnica de SPS.
- ii) El mecanismo de electromojado ha sido propuesto por primera vez como responsable del aumento en la sinterabilidad al aplicar un campo eléctrico en los materiales basados en Si_3N_4 , especialmente durante la etapa de reagrupamiento de las partículas, mecanismo que está potenciado por la presencia de los nanotubos.
- iii) La disminución en las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos se debe fundamentalmente a la existencia de resistencias térmicas asociadas a los MWCNTs y a una débil unión de éstos a la matriz, respectivamente, aunque presentan una mayor resistencia al daño por contacto. El anclaje mecánico nanotubo-matriz aumenta considerablemente tras los procesos de funcionalización de los MWCNTs, recuperando las propiedades mecánicas del Si_3N_4 e incluso mejorando la tenacidad.
- iv) Los materiales compuestos de Si_3N_4 /MWCNTs presentan unas excepcionales propiedades tribológicas debido al poder lubricante de los nanotubos y a su capacidad para redistribuir las tensiones aumentando la resistencia al desgaste, postulándose estos materiales como una excelente alternativa para reemplazar a los componentes metálicos en motores GDI más eficientes y menos contaminantes.
- v) La incorporación de MWCNTs al material de Si_3N_4 le confiere nuevas propiedades funcionales como es una conductividad eléctrica 13 órdenes de magnitud superior a la existente en el material monolítico, lo que posibilita su empleo como material conductor.
- vi) Las nuevas propiedades eléctricas de los materiales desarrollados han permitido mecanizar por electroerosión un microrotor con un excelente acabado superficial, abriendo la vía a aplicaciones emergentes en el ámbito de la energía, el transporte, las comunicaciones o la medicina a través de la fabricación de microcomponentes 3D con formas complejas.

ANEXO I

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Analizador diferencial de O₂/N₂.

La determinación de la cantidad de oxígeno superficial de los MWCNTs tras los tratamientos de oxidación se ha llevado a cabo en un equipo LECO TC-436, el cual se compone de tres partes principales: el horno, la unidad de reactivos y la unidad de medida. La muestra es introducida en un crisol de grafito sobre el que se aplica, en condiciones de atmósfera reductora, una diferencia de potencial de aproximadamente 5 V, generando una corriente eléctrica de hasta 1200 A. En estas condiciones la muestra es descompuesta y volatilizada, promoviendo que el oxígeno inherente de la muestra reaccione con el grafito para formar CO que es desplazado hacia una columna de óxido de cobre mediante una corriente de He (99,99 % de riqueza). En dicha columna el CO es convertido en CO₂ el cual es analizado mediante absorción infrarroja en la unidad de medida y del que se extrae el porcentaje en peso de O₂ de la muestra.

Espectroscopia de micro-Raman.

Se ha utilizado un equipo de Renishaw inVia irradiando la muestra con un láser de Ar a 514 nm (láser verde) y una energía de excitación de 2,54 eV. La adquisición de los espectros se realizó con un total de 10 barridos por ensayo en un rango espectral entre los 100 y 3200 cm⁻¹. Para los mapas en 2D se ha empleado un Raman confocal de la casa WITec modelo 300 RA. El laser empleado fue de 514 nm y el tiempo de integración de cada espectro fue de 0,13 segundos en el rango espectral entre los 100 y 3200 cm⁻¹. El barrido se realizó sobre áreas de 20 x 20 μm².

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi S-4700 con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV. Previamente a la observación de la muestra es necesario metalizar su superficie para hacerla conductora mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 10 nm. Este recubrimiento permite además eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación.

Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La observación se llevó a cabo en dos microscopios de transmisión diferentes, Hitachi H - 7100 empleando energías del haz de electrones de 125 kV y JEOL JEM - 4000 EX que trabaja con energías de 400 kV. La muestra es introducida en una rejilla de cobre y recubiertas con una película de carbono para mejorar el contraste y eliminar los efectos de carga eléctrica. Previamente la muestra se corta en pequeñas láminas de $\sim 100\ \mu\text{m}$ y se rebaja con un adelgazador iónico hasta que alcance un espesor por debajo de los 100 nm, utilizado en este caso.

Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Esta técnica permite determinar los elementos presentes en una superficie y cuantificar su contenido, estado de oxidación y entorno de coordinación de dichos elementos. Se ha empleado un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de una fuente de rayos X Mg K α (120 W). La energía electrónica de los fotoelectrones se midió empleando un analizador de electrones hemisférico operando en el modo de paso de energía constante en el que la presión base se mantuvo durante todo el análisis a 5×10^{-9} mbar. Las muestras fueron previamente bombardeadas con Ar $^{+}$ (2 kV) durante dos minutos, registrándose datos a incrementos de 0,1 eV y tiempos de parada de 30 ms. Las energías de enlace se calibraron en función del pico 1s de los elementos carbono, nitrógeno, oxígeno y boro.

Análisis termogravimétrico (ATG).

La detección de la variación del peso de la muestra con la temperatura se ha medido empleando un equipo Netzsch modelo STA – 409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2. La cantidad de muestra analizada varía entre 80 y 150 mg y es introducida en un crisol de platino, empleándose alúmina calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperaturas entre 25 y 1000 °C, un flujo de aire de 0,04 l · min $^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de 10 °C · min $^{-1}$.

Espectroscopia de Infrarrojos por transformada de Fourier.

Se ha empleado un equipo FT-IR Bruker IFS60v con un detector MCT en el rango entre 500 – 4500 cm^{-1} , realizándose las medidas en condiciones de vacío para eliminar interferencias atmosféricas y proporcionar una alta sensibilidad. Las muestras fueron previamente preparadas en pastillas de KBr para su análisis introduciendo contenidos de MWCNTs muy bajos (del orden de microgramos).

Densidad.

La densidad relativa de las muestras se calculó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua, introduciendo la muestra seca durante 10 minutos en agua destilada en ebullición y dejarla en ella durante 24 horas. El cálculo se realizó empleando la siguiente igualdad:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \rho_{H_2O}$$

donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 es el peso de la muestra sumergida en agua y ρ_{H_2O} es la densidad del agua a la temperatura de medida.

Difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens modelo Bruker D5000 entre los ángulos 10 y 80 °, con un incremento de 0,05 ° y un tiempo de permanencia de 2 segundos. Para determinar el contenido de fases α y β de Si_3N_4 se realizaron barridos más lentos entre los ángulos 32 y 37 °, empleando un incremento de 0,05 ° y un tiempo de 6 segundos de permanencia. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) mediante el programa EVA.

Análisis de imagen.

Se ha empleado un método semiautomático de adquisición, tratamiento y medida del tamaño medio de partícula, cociente aparente y número de granos de las muestras

densificadas. El método parte de una imagen digitalizada obtenida previamente sobre micrografías de MEB de las superficies pulida y atacadas con plasma de CF_4/O_2 (Emitech K1050X) con una relación 20/1 a una potencia de 100 W durante 25 segundos. El procesamiento de las imágenes se llevó a cabo con un programa de Análisis Leica Qwin de Leica Microsystems. El análisis se realizó sobre al menos 1000 granos para cada muestra y condición.

Caracterización eléctrica, mecánica, térmica y tribológica.

Los equipos empleados para la caracterización de estas propiedades, así como las condiciones seleccionadas, se encuentran en el procedimiento experimental de cada capítulo.